



**Sofia Alexandra Santana Pires**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Métodos de Espectroscopia NIR**

### **Quantificação de Grupos Hidróxilo em Polímeros**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Anca Puiu, Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis

Arguente: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Vogal: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2014**



**Sofia Alexandra Santana Pires**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de Métodos de Espectroscopia NIR**

### **Quantificação de Grupos Hidróxilo em Polímeros**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Anca Puiu, Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes Miranda Reis

Arguente: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Vogal: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

**Outubro 2014**



A presente dissertação foi escrita ao abrigo do novo acordo ortográfico.



*“There is no substitute for hard work”*

Thomas Edison





## **Desenvolvimento de Métodos de Espectroscopia NIR**

Quantificação de Grupos Hidróxilo em Polímeros

**Direitos de cópia © 2014 por Sofia Alexandra Santana Pires**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa**

O autor concede à Faculdade de Ciências e Tecnologia e à Universidade Nova de Lisboa, nos termos dos regulamentos aplicáveis, o direito de divulgar e distribuir copias desta dissertação. Concretamente:

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem geográficos de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”



## AGRADECIMENTOS

---

A interação entre as universidades e a indústria é, na minha opinião, uma aposta que permite a sustentabilidade de ambos, associando a investigação à experiência. Por este motivo gostaria de agradecer a todos os que possibilitaram a realização do estágio, que permitiu a realização da minha dissertação de mestrado em ambiente industrial.

Ao Dr. Marcos Lagoa, administrador da Resiquímica, e à Eng.<sup>a</sup> Susana Carvalho, pela oportunidade de realização do estágio.

Aos meus orientadores, Anca Puiu e Professor Mário Eusébio, pela orientação e principalmente pela confiança que depositaram em mim.

À professora Ana Ramos pela preocupação, disponibilidade e transmissão de conhecimentos.

Aos meus colegas no Laboratório de Controlo de Qualidade, Rui Noel, Isabel Miranda e Marta Santos pelos conhecimentos transmitidos e principalmente pela amizade.

A todos os restantes colaboradores da Resiquímica, do Laboratório de Investigação (Maria Godinho, Bernardo Reis, Ricardo Rosa, Jaime Silva e Rui Maia), do Laboratório de Aplicação (Artur Correia, Abílio Pereira e Maria Espanha) e Direção Técnica (Ana Mourão, Jorge Moniz, Conceição Mouro e Catarina Ralheta). E finalmente, à D. Madalena Silva, pela alegria e boa disposição. A todos, muito obrigada por terem feito da minha estadia na Resiquímica um período que deixa saudade.

À Madalena, que, para além de colega, se tornou numa grande amiga.

À Amaia Horrilho pela simpatia e positivismo.

Às minhas colegas de curso Andreia Gouveia, Bruna Pereira e Carina Constantino, que fazem com que as cadeiras de projeto tragam boas recordações.

Ao João, pelo amor, carinho e apoio incondicional.

À Ana Mestre, pela amizade, pelo companheirismo e compreensão nos momentos mais difíceis. Bem como a todas as minhas colegas de casa, de quem vou ter imensas saudades.

A todos os meus amigos, que sempre me apoiaram, apesar das constantes ausências, durante todos estes anos de estudo.

Um agradecimento especial aos meus pais e à minha irmã, que amo muito. Sem o apoio deles nada disto seria possível. A toda a minha família, obrigada por acreditarem em mim.

A todos, muito obrigada!



## RESUMO

---

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento e validação de métodos espectroscópicos (espectroscopia NIR) que possam vir a substituir os métodos químicos convencionais, para quantificação de grupos hidróxilo em resinas alquídicas.

As resinas alquídicas estudadas neste trabalho são normalmente utilizadas em sistemas de revestimento de dois componentes, em que os seus grupos hidróxilo reagem com pré-polímeros de isocianato para formar revestimentos de alta dureza. Por este motivo e por questões processuais ligadas à estequiometria da reação existente na aplicação referida, é extremamente importante a quantificação destes grupos.

O método mais comum de quantificação de grupos hidróxilo é conhecido como *método de titulação*. Este é um método demorado, pois cada medição implica um procedimento experimental de cerca de duas horas, para além de ser muito dispendioso, a nível económico.

Foram estudadas as influências da temperatura, heterogeneidade e nível de enchimento da célula na recolha do espectro. As conclusões dos estudos mencionados levaram à fixação de um tempo ideal de permanência da célula dentro da câmara do espectrofotómetro antes da medição do espectro. Para além disto, conclui-se que para lotes *standard*, a heterogeneidade não é uma variável significativa. O nível da célula deve ser mantido constante.

Os métodos desenvolvidos, baseados na norma de qualidade ISO 15063:2011, foram construídos a partir de algoritmos de *Partial Least Squares Regression* (PLS), utilizando um equipamento *NIRVIS*, *Büchi*®. Foram obtidos bons coeficientes de regressão linear para a Resina A ( $R^2 > 0,9$ ). Quanto aos restantes resultados, estes indicam a possibilidade de aplicação em resinas do mesmo tipo. Este método proporciona resultados 8 vezes mais rápidos e com custos em material que representam 1% do método *standard*.

**Palavras-chave:** Resinas Alquídicas, Índice de hidróxilos, NIR, Análise multivariável, PLS.



## ABSTRACT

---

The purpose of this study is the development and validation of spectroscopic methods (NIR spectroscopy) that may replace conventional chemical methods for quantification of hydroxyl groups in alkyd resins.

The alkyd resins studied in this work are commonly used in two component coating systems, where their hydroxyl groups react with isocyanate prepolymers to form a high hardness crosslinked coating. For this reason and procedural issues related to the stoichiometry of the reaction in the existing application, it is extremely important to quantify these groups.

The most common method for quantifying hydroxyl groups is known as titration method. This method is time consuming, since every measurement requires an experimental procedure for about two hours, besides being very expensive in economic terms.

The influences of temperature, filling level and heterogeneity of the cell in the collection of the spectrum were studied. The conclusions of the aforementioned studies led to the establishment of an ideal residence time of the cell within the chamber of the spectrophotometer before measuring the spectrum. Furthermore, it appears to standard batches that heterogeneity is not a significant variable. The level of cell should be kept constant.

The developed methods based on the quality standard ISO 15063:2011, were constructed from algorithms Partial Least Squares Regression (PLS), using a NIRVIS equipment, Büchi ©. Good linear regression coefficients for Resin A ( $R^2 > 0.9$ ) were obtained. For the remaining results, they indicate the possibility of application in resins of the same type. This method provides 8 times faster results and costs of material that represent 1% of the standard method.

**Keywords:** Alkyd, Hydroxyl Value, NIR, Multivariate analysis, PLS.





## ÍNDICE

---

<b>1. Enquadramento e Objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introdução.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Resinas Alquílicas .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Tipos de Resinas Alquílicas.....	3
2.1.2 Matérias – Primas .....	4
Álcoois.....	4
Ácidos.....	5
Ácidos Gordos ou Óleos .....	5
Aditivos.....	6
Solventes.....	6
2.1.3 Síntese de Resinas Alquílicas .....	7
Formulação a partir de ácidos gordos .....	7
Formulação a partir de óleos .....	8
2.1.4 Aplicações .....	9
<b>2.2 Índice de Hidróxilos .....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Gama <i>Near Infrared</i> .....	14
Fundamentos teóricos.....	15
Quimiometria .....	16
Análise Multivariável .....	17
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>21</b>
3.2.1 Determinação do Resíduo Sólido .....	21
3.2.2 Determinação do Índice de Acidez .....	22
3.2.3 Determinação da Viscosidade <i>Gardner</i> .....	23
3.2.4 Determinação do Índice de Cor .....	23
3.2.5 Determinação de $I_{OH}$ por Titulação, Método <i>Standard</i> .....	24
3.2.6 Determinação de $I_{OH}$ por Métodos de Espectroscopia NIR, Método Espectroscópico ....	26
Tipo de <i>Cuvette</i> utilizada.....	27
Construção da base de dados de referência .....	27
Calibração do equipamento .....	27
Avaliação da calibração .....	30
Metodologias aplicadas nos estudos de variabilidade do espectro.....	31
Influência da temperatura .....	31
Influência da heterogeneidade da amostra.....	31
Influência do nível da célula.....	32
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Caracterização das resinas A, B, C, e D .....</b>	<b>33</b>

<b>4.2</b>	<b>Desenvolvimento de Modelos de espectroscopia NIR .....</b>	<b>37</b>
4.2.1.	Especificação da Gama de Comprimentos de Onda de Calibração .....	37
4.2.2.	Determinação de Metodologias de Recolha dos Espectros .....	38
	Efeito da temperatura na recolha do espectro .....	38
	Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro .....	43
	Efeito do nível da célula na recolha do espectro .....	45
4.2.3.	Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para a Resina A .....	47
	Reformulação do modelo de quantificação de grupos OH .....	50
	Validação externa de resultados.....	53
4.2.4.	Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para as Resinas B e C .....	55
4.2.5.	Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para a Resina D .....	57
<b>5.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>61</b>
<b>6.</b>	<b>Trabalho Futuro.....</b>	<b>63</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>65</b>
	<b>Anexo I Efeito da temperatura na recolha do espectro .....</b>	<b>71</b>
	<b>Anexo II Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro .....</b>	<b>77</b>
	<b>Anexo III Efeito do nível da célula na recolha do espectro.....</b>	<b>81</b>
	<b>Anexo IV Espectros da Resina A .....</b>	<b>85</b>
	<b>Anexo V Espectros da Resina B .....</b>	<b>89</b>
	<b>Anexo VI Espectros da Resina C .....</b>	<b>93</b>
	<b>Anexo VII Espectros da Resina D .....</b>	<b>97</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1</b> Terminologia adotada na classificação de resinas alquídicas. ....	3
<b>Figura 2.2</b> Efeitos do tipo e teor de óleo nas características de resinas alquídicas. ....	6
<b>Figura 2.3</b> Mecanismo reacional de formação de resinas alquídicas a partir de ácidos gordos. 7	
<b>Figura 2.4</b> Mecanismo reacional de formação de resinas alquídicas a partir de óleos vegetais. (a) Mecanismo reacional de transesterificação. (b) Mecanismo reacional de esterificação.....	8
<b>Figura 2.5</b> Mecanismo de secagem de resinas alquídicas .....	9
<b>Figura 2.6</b> Efeito da razão $[NCO]/[OH]$ no peso molecular médio de poliuretanos .....	10
<b>Figura 2.7</b> Estrutura molecular piridina .....	11
<b>Figura 2.8</b> Estrutura molecular 4-dimetilamino-piridina.....	12
<b>Figura 2.9</b> Estrutura molecular 4-pirrolidino-piridina .....	12
<b>Figura 3.1</b> Aparelho <i>DR Lange, Lico 100</i> usado na determinação do Índice de Cor.....	23
<b>Figura 3.2</b> Montagem experimental usada na determinação do $I_{OH}$ , Banho termostatzado a $50^{\circ}C$ .....	24
<b>Figura 3.3</b> Espectrofotômetro NIR, à esquerda, Disposição laboratorial, à direita. ....	26
<b>Figura 3.4</b> Representação esquemática do frasco da amostra. ....	32
<b>Figura 4.1</b> Efeito da temperatura na recolha do espectro. (a) Lote 3. (b) Lote 5.....	39
<b>Figura 4.2</b> Efeito da temperatura na recolha do espectro. Variação da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5. ....	40
<b>Figura 4.3</b> Efeito da temperatura na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5. ....	41
<b>Figura 4.4</b> Variação da temperatura do espectrofotômetro NIR. ....	42
<b>Figura 4.5</b> Efeito do tempo de auto aquecimento na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5. ....	43
<b>Figura 4.6</b> Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro. (a) Lote 3. (b) Lote 5 .....	44
<b>Figura 4.7</b> Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5 .....	45
<b>Figura 4.8</b> Efeito do nível da célula na recolha do espectro. (a) Lote 3. (b) Lote 5 .....	46
<b>Figura 4.9</b> Efeito do nível da célula na recolha do espectro. Variação da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5. ....	47
<b>Figura 4.10</b> Resina A, Seleção dos conjuntos de calibração (C-Set) e validação (V-Set). ....	48

<b>Figura 4.11</b> Resina A, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado. ....	48
<b>Figura 4.12</b> Resina A, X-PRESS. ....	49
<b>Figura 4.13</b> Resina A, 4920 – 5004 $\text{cm}^{-1}$ . ....	51
<b>Figura 4.14</b> Resina A, X-PRESS (Reformulação). ....	52
<b>Figura 4.15</b> Representação de $I_{\text{OH}}$ previsto, por métodos espectroscópicos, versus $I_{\text{OH}}$ real, quantificado pelo método de referência, para cada um dos espectros recolhidos. ....	53
<b>Figura 4.16</b> Representação das medições efetuadas. ....	54
<b>Figura 4.17</b> Resina A, Variação da área do espectro em função da data de recolha do espectro. ....	55
<b>Figura 4.18</b> Resina B e C, Seleção dos conjuntos de calibração (C-Set) e validação (V-Set). (a) Conjuntos referentes à Resina B. (b) Conjuntos referentes à Resina C. ....	56
<b>Figura 4.19</b> Resinas B e C, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado. (a) Relação para a resina B. (b) Relação para a resina C. ....	57
<b>Figura 4.20</b> Resina D, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado. ....	58
<b>Figura 4.21</b> Resina D, X-PRESS. ....	59

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1</b> Classificação de resinas alquílicas de acordo com o comprimento em óleo .....	4
<b>Tabela 2.2</b> Comparação entre aminas básicas .....	12
<b>Tabela 2.3</b> Gamas de comprimento de onda para os três tipos de radiação de infravermelho. 14	
<b>Tabela 3.1</b> Avaliação de resultados de uma análise quantitativa.....	31
<b>Tabela 4.1</b> Caracterização da resina A. ....	34
<b>Tabela 4.2</b> Viscosidade <i>Gardner</i> e índice de cor iodo da resina A. ....	35
<b>Tabela 4.3</b> Caracterização da resina B. ....	36
<b>Tabela 4.4</b> Caracterização da resina C.. ....	36
<b>Tabela 4.5</b> Caracterização da resina D. ....	36
<b>Tabela 4.6</b> Resina A, <i>Inputs</i> do modelo espectroscópico .....	49
<b>Tabela 4.7</b> Resina A, Parâmetros estatísticos.....	50
<b>Tabela 4.8</b> Resina A, <i>Inputs</i> do modelo espectroscópico (Reformulação).....	51
<b>Tabela 4.9</b> Resina A, Parâmetros estatísticos (Reformulação).....	52
<b>Tabela 4.10</b> Resina A, $I_{OH}$ , Comparação de resultados dos métodos <i>standard</i> e espectroscópico (teóricos e de validação externa). ....	54
<b>Tabela 4.11</b> Resina D, <i>Inputs</i> do modelo espectroscópico. ....	59
<b>Tabela 4.12</b> Resina D, Parâmetros estatísticos. ....	60



## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

---

<b>NIR</b>	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho Próximo)
<b>MIR</b>	<i>Mid Infrared</i> (Infravermelho Médio)
<b>FIR</b>	<i>Far Infrared</i> (Infravermelho Longínquo)
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> )
<b>I<sub>OH</sub></b>	Índice de grupos hidróxilo, $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$
<b>%OH</b>	Porcentagem de grupos hidróxilo, $\text{g}_{\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{Resíduo Sólido}}^{-1}$
<b>PY</b>	Piridina
<b>OL</b>	<i>Oil Length</i> (Comprimento em óleo), $\text{g}_{\text{Óleo}} \cdot 100 \text{g}_{\text{Resina}}$
<b>PLS</b>	<i>Partial Least Squares Regression</i>
<b>PCR</b>	<i>Principal Component Regression</i>
<b>MLR</b>	<i>Multiple Linear Regression</i>
<b>KOH</b>	Hidróxido de Potássio
<b>%RS</b>	Porcentagem de Resíduo Sólido, $\text{g}_{\text{Resíduo Sólido}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$
<b>IA</b>	Índice de Acidez, $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$





### 1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

---

A presente dissertação foi realizada ao abrigo de uma parceria entre a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e a Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

A Resiquímica – Resinas Químicas S.A. é, atualmente, responsável pela produção em larga escala de uma vasta gama de resinas químicas, tanto de base aquosa como solvente, destinadas às indústrias de tintas, vernizes, esmaltes entre outras. Desta produção destacam-se as resinas alquídicas, muitas vezes denominadas por resinas de poliéster modificadas, pela adição de óleos na formulação. À semelhança das resinas de poliéster, as resinas alquídicas têm como base o processo de esterificação, associado a um mecanismo de polimerização por condensação. A estrutura molecular destas resinas contém grupos hidróxilo livres, provenientes do excesso estequiométrico de álcool utilizado na formulação, ou em outras situações, provenientes também das cadeias, de ácidos gordos, associadas aos óleos incluídos na formulação. Pela sua estrutura molecular este tipo de polímeros é usado em aplicações muito particulares. Mais especificamente, aplicações associadas a secagens químicas, a que normalmente se dá o nome de aplicações de dois componentes. Para isto, as resinas alquídicas são combinadas com pré-polímeros de isocianatos (NCO) para a formação de revestimentos, capazes de formar filmes altamente resistentes à temperatura ambiente. Os grupos hidróxilo da resina alquídica reagem com os grupos isocianato do pré-polímero considerado, formando polímeros de elevado peso molecular – Poliuretanos.

Em termos industriais, o controlo da reação e a formulação associados ao processo de aplicação mencionado anteriormente fica dependente da quantificação rigorosa dos grupos OH neste tipo de polímeros. A razão entre os grupos funcionais OH/NCO condiciona as propriedades mecânicas e por isso tem implícitos parâmetros de qualidade.

Pelos factos mencionados anteriormente torna-se importantíssimo a quantificação dos grupos terminais, de ambos os polímeros envolvidos. O objetivo deste estudo é a quantificação de grupos OH, em resinas alquídicas. Os isocianatos, não fazendo parte da produção da unidade fabril em causa não são considerados.

O método mais comum de quantificação de grupos hidróxilo é conhecido como *método de titulação*. Este método quantifica os grupos hidróxilos de forma indireta: É determinado o índice de grupos hidróxilo,  $I_{OH}$ , definido como sendo equivalente à quantidade de KOH, em miligramas gasto na operação de titulação associada ao procedimento. A determinação de  $I_{OH}$  por este método, como de qualquer outro método químico, implica o gasto de reagentes, o que torna o método dispendioso neste aspeto. É um método demorado, sendo que cada medição, contabilizando as respetivas repetições, prolonga-se por cerca de duas horas. Para além disto, é também um procedimento perigoso para o operador, já que este fica exposto a alguns produtos químicos de elevada toxicidade, nomeadamente a piridina. Em contrapartida, os métodos espectroscópicos, no geral, oferecem inúmeras vantagens em meio laboratorial principalmente porque são métodos físicos, ou seja, os

resultados são obtidos sem recurso a transformações químicas, como acontece nos métodos químicos tradicionais.

Apesar de, no caso concreto desta unidade industrial, esta característica ser quantificada esporadicamente, para efeitos de controlo a longo prazo do processo industrial de formação de resinas alquídicas, a diminuição do tempo de quantificação e dos custos associados são fatores a considerar.

O objetivo deste trabalho de investigação é o estudo da possibilidade de substituição de métodos químicos tradicionais por métodos espectroscópicos, nomeadamente métodos de espectroscopia NIR, para quantificação de grupos hidróxilo em resinas alquídicas. O uso desta gama de radiação do infravermelho, para quantificação de grupos hidróxilo em polióis<sup>1</sup>, é descrito na norma de qualidade ISO 15063:2011.

A gama de infravermelho próximo, ou *near infrared*, como é designada ao longo de todo o trabalho, é amplamente utilizada tanto para estudos quantitativos como qualitativos. Destacam-se as indústrias alimentar, petrolífera e de produção de polímeros e também farmacêutica como sendo áreas de forte aplicação deste tipo de espectroscopia, tanto a nível de controlo de qualidade como de controlo *on-line* de processos. As principais vantagens deste tipo de tecnologia são o facto de permitir resultados rápidos, não destrutivos e sem a aplicação de pré-tratamentos às amostras.

---

<sup>1</sup> Polioli é o nome dado a moléculas com vários grupos OH, como é o caso das resinas alquídicas.

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1 RESINAS ALQUÍDICAS

Desde o início da sua produção, por volta de 1930, que as resinas alquídicas representam um setor importante das resinas sintéticas. Em 2012, a produção europeia destas resinas atingiu cerca de 460.000 toneladas, sendo que este mercado representou cerca de 20% da produção mundial desse mesmo ano [1,2]. A maior vantagem deste tipo de resinas é o facto de aliar as características dos poliésteres (capacidades físicas como retenção de brilho e de resistência à intempérie) às dos óleos (maleabilidade e capacidade de reticulação oxidativa) [1].

#### 2.1.1 Tipos de Resinas Alquídicas

As resinas alquídicas, à semelhança do que acontece com as resinas de poliésteres, são resultado de reações de esterificação entre um álcool e um ácido. Melhor dizendo, as resinas alquídicas podem ser classificadas como resinas de poliéster modificadas, pela adição de ácidos gordos, como exemplificado no esquema da Figura 2.1, onde vem discriminada uma das possíveis nomenclaturas a aplicar. Precisamente por esta particularidade, estes dois tipos de resinas são classificados separadamente devido às características que as distinguem. Por outro lado, também existem resinas alquídicas modificadas. A alteração da estrutura molecular de uma resina alquídica pode ser introduzida pela adição de um quarto tipo de matéria-prima [2].

Tipos de Matérias-primas	Terminologia		
	Resina Poliéster	Resina Alquídicas	Resina Alquídicas Modificada
Álcoois			
Ácidos			
Ácidos Gordos <sup>2</sup>			
Aditivos			

**Figura 2.1** Terminologia adotada na classificação de resinas alquídicas.

Fonte *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [3]

Estes polímeros são largamente utilizados como componente no fabrico de revestimento de superfícies, como por exemplo vernizes e esmaltes [3].

<sup>2</sup> Ácidos gordos ou óleos.

As resinas alquídicas englobam uma vasta gama de resinas, caracterizadas por diversas propriedades e características. Podem ser usadas várias subcategorias para as agrupar em conjuntos, mas são usados, na grande generalidade dos casos, duas classificações: relativamente ao tipo de óleos utilizados ou, em função da quantidade dos mesmos na formulação da resina.

Relativamente ao tipo de óleos as resinas podem ser classificadas como:

- **Secativas**, quando são formadas a partir de óleos com ácidos gordos com um elevado número de insaturações.
- **Não secativas**, quando são formadas a partir de óleos com ácidos gordos com um baixo número de insaturações.

Por outro lado, estas resinas são comumente classificadas de acordo com a quantidade de óleo presentes na sua formulação. A este fator é dado o nome de comprimento em óleo, do termo inglês *Oil Length*, OL. Por norma, as resinas são classificadas como curtas, médias ou longas. Um comprimento em óleo menor implica uma menor quantidade de óleo inserida na formulação, e vice-versa. A classificação pode variar ligeiramente, dependendo dos hábitos industriais. A classificação europeia, de acordo com a literatura, é a indicada na Tabela 2.1 [3].

**Tabela 2.1** Classificação de resinas alquídicas de acordo com o comprimento em óleo

**Fonte** *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [3]

Classificação	Comprimento em óleo
	$\frac{\text{g Óleo}}{\text{100g Resina}}$
Resinas Curtas	< 40
Resinas Médias	40 - 60
Resinas Longas	60 - 70

### 2.1.2 Matérias – Primas

Como já explicitado anteriormente, *vide* Figura 2.1, as resinas alquídicas são resultado de mecanismos de polimerização onde são usados 3 grandes grupos de compostos como matérias-primas. Para além destes existem outros, associados a determinadas propriedades. Alguns exemplos são explicitados adiante.

## Álcoois

Muitas vezes, neste campo de aplicação, os álcoois são denominados por polióis, ou poliálcoois, por se tratarem de moléculas constituídas por vários grupos álcool. O glicerol é uma opção válida, e muitas vezes utilizada no fabrico de resinas alquídicas, já que acaba por estar sempre

presente em formulações feitas a partir de óleos. No entanto existem outros compostos, economicamente mais rentáveis que podem ser utilizados: 1,1,1-trimetilolpropano, por exemplo é uma alternativa ao uso do glicerol. Existem outros compostos que diferem entre si nas propriedades que conferem à resina, e por este motivo a escolha do composto incluído na formulação é ponderada consoante as suas características. O pentaeritritol, com quatro grupos OH por cada molécula é muito usado no caso de o objetivo ser a formação de resinas altamente reticuladas. Para além disto é uma alternativa relativamente barata [3].

### Ácidos

Os elementos ácidos, podem ser incluídos na formulação da resina na sua forma ácida ou na forma de anidrido. Os anidridos são preferidos em alguns casos porque, formando polímeros com a mesma composição, são mais fáceis de manusear e polimerizar. Adiciona-se a isto uma maior estabilidade e menor custo. O anidrido ftálico é, sem dúvida, o composto mais utilizado como fornecedor de grupos ácido neste tipo de formulações. Outros exemplos são: o ácido isoftálico ou o anidrido trimelítico [3].

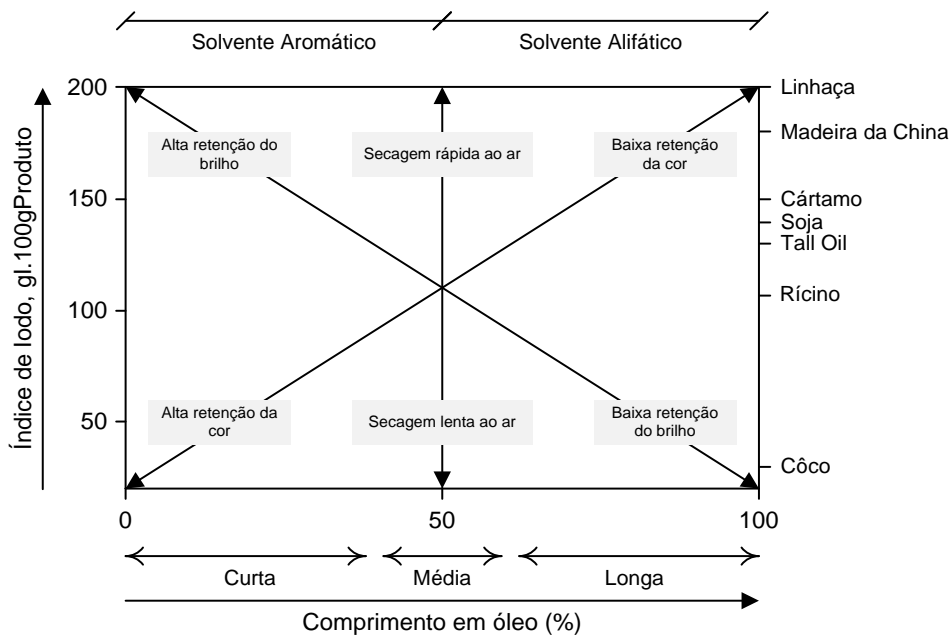
### Ácidos Gordos ou Óleos

Os óleos vegetais são uma fonte natural de ácidos gordos. O óleo vegetal mais comum, o triglicerídeo, é uma molécula formada pela combinação de um glicerol (um composto formado por três grupos álcool) com três ácidos gordos (ácidos carboxílicos de cadeia alquílica).

Os óleos, à semelhança do que é feito com os produtos acabados, podem ser classificados em duas categorias: secativos e não secativos. Esta classificação é feita tendo em conta o índice de iodo. Esta característica está relacionada com o número de ligações duplas, ou seja, insaturações [4]. Associado a isto estão as características da resina. Resinas não secativas, em que a reação com o oxigénio não é desejada, são formadas a partir de óleos com um baixo número de insaturações, como por exemplo o óleo de coco. O óleo de soja é o exemplo contrário [5].

A composição dos óleos é variável com fatores tão inconstantes como o clima, o tipo de solo ou a época da colheita. Por este motivo, o que na verdade é tido em conta é a natureza dos ácidos gordos associados aos óleos, que são, em média, iguais para cada óleo [4].

Os efeitos do tipo de óleo utilizado na formulação são exemplificados na Figura 2.2.



**Figura 2.2** Efeitos do tipo e teor de óleo nas características de resinas alquídicas.  
**Adaptado de** Resinas Alquídicas Base Água Emulsionadas por Inversão de Fase [4]

### Aditivos

Os aditivos na formulação de resinas alquídicas dão origem a resinas alquídicas modificadas. São adicionados de forma a ajustar algumas propriedades, conforme a aplicação desejada. As modificações comuns são as seguintes:

- Modificações com estireno.
  - Modificações com silicone.
- Entre outras.

### Solventes

Apesar de não serem compostos utilizados diretamente na transformação química associada à produção das resinas alquídicas, os solventes são uma parte muito importante da composição destes polímeros. Imediatamente após a produção, a resina é diluída em solventes orgânicos. Este procedimento é feito para que o transporte da resina seja feito convenientemente e de forma mais fácil. Normalmente os solventes não são removidos e são integrados na formulação dos produtos acabados [2].

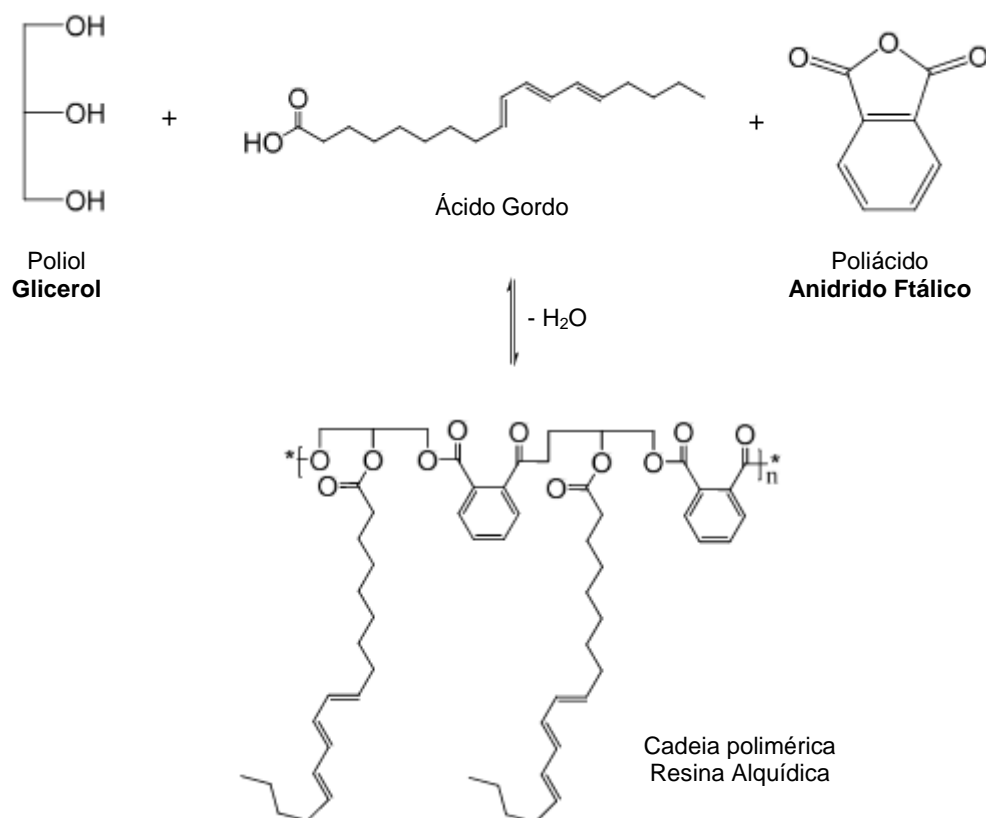
### 2.1.3 Síntese de Resinas Alquílicas

A base da formulação de resinas alquílicas é a reação de esterificação, como já mencionado anteriormente. A esta reação está associado um mecanismo de polimerização por condensação, que envolve a liberação de moléculas de água.

Existem duas possibilidades para a formação de resinas alquílicas: a primeira, diretamente de ácidos gordos ou a segunda, a partir de óleos vegetais. Ambas as hipóteses são descritas adiante.

#### Formulação a partir de ácidos gordos

A formulação de resinas alquílicas com base em ácidos gordos é a mais antiga e a mais direta. O mecanismo simplificado vem representado na Figura 2.3, para exemplares de matérias-primas comumente utilizadas.



**Figura 2.3** Mecanismo reacional de formação de resinas alquílicas a partir de ácidos gordos.

**Adaptado de** *Modification of Tung Oil For Bio-Based* [6]

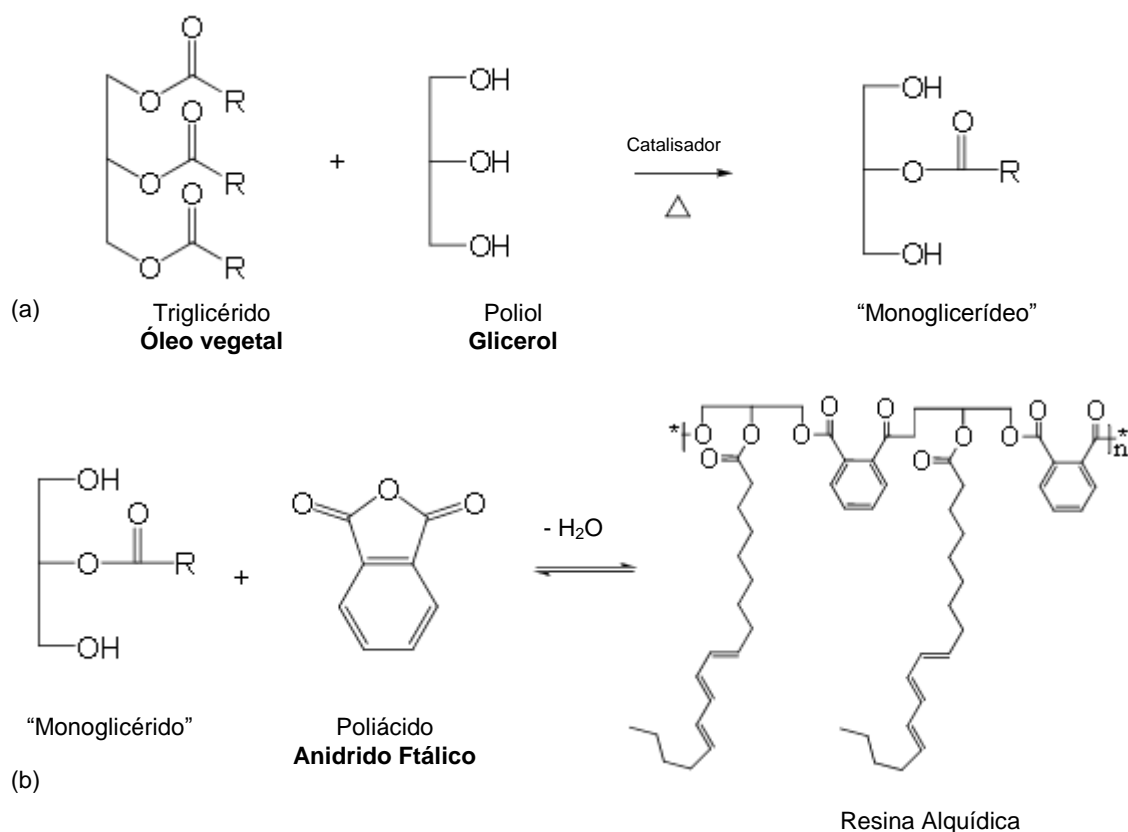
O mecanismo resume-se a etapas de esterificação em que os materiais de partida são feitos reagir num único passo. Esta formulação tem a vantagem de permitir um maior controlo a nível

processual, apesar de representar custos mais elevados quando comparado com a hipótese de formulação a partir de óleos [6], como a seguir referido.

Para garantir rendimentos razoáveis neste tipo de processos é preciso adotar mecanismos de remoção da água do sistema já que a reação de esterificação é caracterizada por alta reversibilidade. Para isto são muitas vezes adicionados ao sistema de compostos de arraste, como o xileno, que, por formação de um azeótropo, permite a separação da água da restante mistura reacional.

### Formulação a partir de óleos

O processo de formação de resinas alquídicas com base em óleos é comumente chamado de alcoólise ou, processo de base em monoglicerídeos. Os óleos são uma fonte, relativamente económica, de ácidos gordos e, em parte, de polióis [5].



**Figura 2.4** Mecanismo reacional de formação de resinas alquídicas a partir de óleos vegetais. (a) Mecanismo reacional de transesterificação. (b) Mecanismo reacional de esterificação.

**Adaptado de** *Modification of Tung Oil For Bio-Based* [6]

Este mecanismo vem representado na Figura 2.4. Em (a) vem representada a primeira etapa do processo, a que corresponde uma reação de transesterificação entre o óleo vegetal e o poliol. O produto desta reação, a que é atribuído o nome de monoglicerídeo, é na realidade uma mistura de



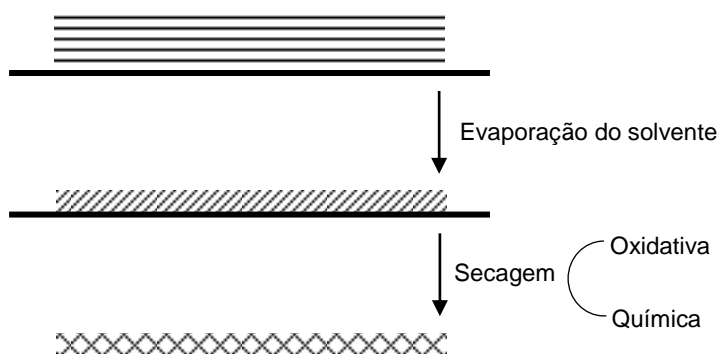
isômeros, mono-, di-, triglicerídeos e ainda glicerol. Na secção (b) da mesma figura vem representada a segunda etapa do processo, onde são adicionados os poliácidos, ou os respectivos anidridos, dependente da opção industrial, de forma a que a polimerização se dê entre estes e o produto da reação anterior [5].

### 2.1.4 Aplicações

As propriedades, e respetivas aplicações, deste tipo de resinas estão dependentes, principalmente da quantidade e do tipo de óleo inserido na formulação.

Relativamente à quantidade em óleo, as resinas alquídicas podem ser agrupadas em dois grandes grupos: resinas de alto ou baixo peso molecular médio. As resinas de elevado peso molecular, são resinas curtas ou médias em óleo. Estas são utilizadas em aplicações mais exigentes, como sejam aplicações industriais. Já as resinas de baixo peso molecular, resinas médias ou longas, são normalmente utilizadas em aplicações decorativas, por serem de mais fácil aplicação [7].

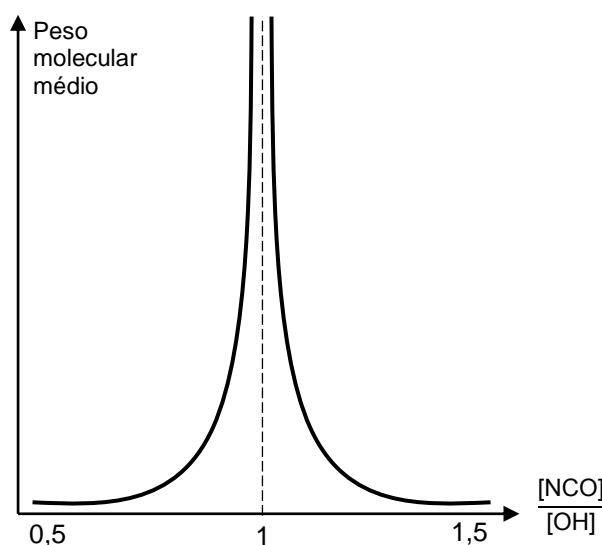
O tipo de óleo incluído na formulação influencia, entre outras propriedades, o tempo de secagem dos produtos derivados destas resinas. O processo de secagem está representado de forma esquemática na Figura 2.5. Para além da secagem física, que é muitas vezes a primeira etapa de secagem, e envolve a evaporação do solvente, existem dois outros mecanismos que permitem a transformação de uma resina líquida em filmes resistentes, depois de aplicada: secagem oxidativa ou química. A secagem oxidativa está associada a óleos secativos, ou seja, óleos insaturados. A reticulação da cadeia dá-se por ação do oxigénio contido no ar, a partir das insaturações dos ácidos gordos que fazem parte da estrutura molecular da resina. A secagem química, que representa o principal enfoque deste capítulo, está associada à combinação com outras resinas que permitem a formação de polímeros, que devido ao seu elevado peso molecular são capazes de formar filmes resistentes em condições ambiente.



**Figura 2.5** Mecanismo de secagem de resinas alquídicas  
**Adaptado de** Resinas Alquídicas Médias e Longas [7]

As resinas alquídicas podem ser combinadas com pré-polímeros de isocianatos para a formação de poliuretanos. Este é um exemplo de secagem química, a que se dá o nome de aplicações de dois componentes.

Neste caso específico, a razão molar dos grupos reativos,  $[NCO]/[OH]$ , influencia fortemente as propriedades, nomeadamente o peso molecular, do polímero resultante, ou seja, do poliuretano. O peso molecular máximo é obtido quando os dois grupos existem em quantidades equimolares. Um pequeno excesso de um dos reagentes diminui drasticamente o peso molecular [8]. Esta influência está representada esquematicamente na Figura 2.6. As resinas alquídicas produzidas com estes propósitos são o alvo principal deste estudo.



**Figura 2.6** Efeito da razão  $[NCO]/[OH]$  no peso molecular médio de poliuretanos

**Adaptado de** Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes [8]

## 2.2 ÍNDICE DE HIDRÓXILOS

A determinação do índice de hidróxilos,  $I_{OH}$ , é extremamente importante em rotinas de controlo de qualidade. Os grupos hidróxilo livres são uma medida da eficiência da reticulação da cadeia polimérica, e como tal, uma quantificação correta e eficiente permite uma caracterização do polímero que será útil no ciclo de vida do produto.

Existem alguns métodos para quantificação de grupos hidróxilo livres. Alguns destes procedimentos são regidos por normas de qualidade, mas em contrapartida outros são fruto de investigação, mas sem uso à escala industrial.

O método mais comum é conhecido como **método de titulação**. O método de análise enunciado é um procedimento especificado pela ISO - *International Standard Organization*. Mais

especificamente, a norma ISO 4629:1996 - *Binders for paints and varnishes – Determination of hydroxyl value – Titrimetric method*, descreve um procedimento que quantifica o número de grupos hidróxilo livres, presentes em polímeros, com base numa operação de titulação [9]. Este método é utilizado como referência.

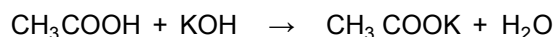
Os grupos hidróxilo presentes numa determinada amostra são sujeitos a uma reação de acetilação, na presença de piridina, que funciona como catalisador da reação. A solução de acetilação é composta, entre outros compostos, por anidrido acético, agente responsável pela transformação química, *vide* Reação 2.1.

**Reação 2.1** Acetilação de grupos hidróxilo



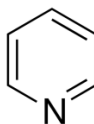
Da reação enunciada anteriormente resulta um ácido que é neutralizado por titulação, de acordo com a Reação 2.2.

**Reação 2.2** Neutralização de grupos ácidos



De acordo com a estequiometria da reação o número de grupos hidróxilo livres é igual à quantidade de ácido acético formado após a reação de acetilação. Assim sendo, e por meio indireto, o  $I_{\text{OH}}$  é definido como sendo equivalente à quantidade de KOH, em miligramas, gasta para neutralizar o ácido formado na reação de acetilação.

A determinação de  $I_{\text{OH}}$  por este método, como de qualquer outro método químico, implica o gasto de reagentes, o que torna o método dispendioso neste aspeto. Para além de demorado, é também um procedimento perigoso para o operador, já que este fica exposto a alguns químicos de elevada toxicidade, nomeadamente a piridina, Figura 2.7.

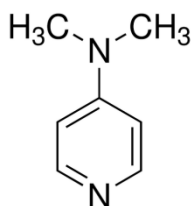


**Figura 2.7** Estrutura molecular piridina

**Fonte** Sigma-Aldrich [10]

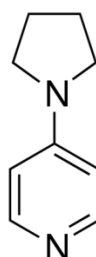
Outras aminas básicas podem ser usadas como substituto da amina usada como catalisador no procedimento até agora descrito. As bases 4-Dimetilamino-Piridina (Figura 2.8) e 4-Pirrolidino-Piridina (Figura 2.9) são citadas na literatura como alternativas mas não são usadas em grande

escala principalmente devido ao preço elevado e devido ao facto de promoverem reações secundárias que influenciam fortemente a precisão do método [11].



**Figura 2.8** Estrutura molecular 4-dimetilamino-piridina

Fonte *Sigma-Aldrich* [12]



**Figura 2.9** Estrutura molecular 4-pirrolidino-piridina

Fonte *Sigma-Aldrich* [13]

Uma alteração ao método anterior foi publicada em 2013 por um conjunto de investigadores da Universidade Federal do Rio de Janeiro [11]. Este estudo propõe um método de quantificação de grupos hidróxilo mais seguro e igualmente fiável e reproduzível, em comparação com o método normalizado. O principal objetivo deste estudo foi a substituição da amina básica, utilizada como catalisador na transformação química, por uma outra menos tóxica.

Foram comparados resultados para 4 bases diferentes e os resultados foram os apresentados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** Comparação entre aminas básicas

Fonte *Polymer Testing* [11]

Base	pK <sub>b</sub>	I <sub>OH</sub> Teórico	I <sub>OH</sub>
Piridina	8,75	107-115	108,07
Imidazol	7,05		107,64
Morfolina	5,50		57,57
Quinolina	9,50		7,03

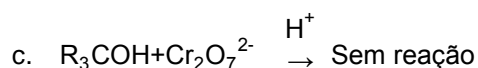
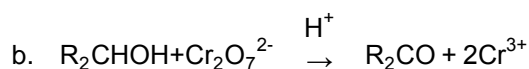
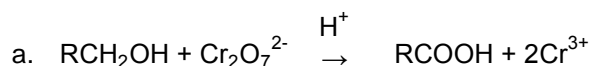
De acordo com a tabela, o imidazol é uma alternativa fiável ao uso da piridina, já que são obtidos resultados semelhantes para estes dois compostos. Apesar disto, este método não é usado em meio industrial.

O **método colorimétrico** foi proposto em 2008, por um conjunto de investigadores da Universidade do Panamá, Brasil [14]. Esta é uma metodologia que envolve duas etapas: uma química, que envolve uma reação de oxidação e outra espectroscópica, na gama do visível.

Neste estudo foram analisados alguns polímeros, de caracterização conhecida e bem especificada. Nomeadamente o  $I_{OH}$ , que como acontece em qualquer outro projeto desenvolvido neste âmbito, é definido pelo método de referência.

A reação a que são submetidos os polímeros em estudo é uma reação de oxidação conhecida como reação de *Jones*. Neste caso específico foi usada uma solução de dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ , em ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ . Este agente – agente de *Jones* - é responsável pela oxidação de grupos álcool terminais da cadeia polimérica, como representado na Reação 2.3. O mecanismo reacional em causa dá-se em meio orgânico, em que é usada acetona como solvente.

#### Reação 2.3 Mecanismo de reação de Jones



$Cr_2O_7^{2-}$  - Composto laranja-avermelhado

$2Cr^{3+}$  - Composto azul-esverdeado

R – Cadeia polimérica

Em meio ácido, os grupos álcool primários, enunciados em a., são oxidados a ácidos carboxílicos, enquanto que os grupos álcool secundários, b, são oxidados a cetonas. Em contrapartida os grupos OH terciários não sofrem oxidação por agentes de Jones, e este será com certeza um inconveniente desta metodologia, já que estes serão grupos não quantificados. Em termos de colorimetria propriamente dita, o ácido crómico,  $Cr_2O_7^{2-}$ , agente oxidante do par *redox* envolvido, muda drasticamente a sua cor de laranja-avermelhado para azul-esverdeado. Esta diferença pode ser quantificada por espectroscopia na gama do visível, e tendo como base retas de calibração calculadas com soluções padrão é possível calcular o  $I_{OH}$  de polímeros específicos. A garantia de que a cor da mistura reacional não se altera a longo do tempo é dada pela adição de uma solução aquosa de ácido clorídrico que põe termo à reação. De acordo com o estudo não foram detetadas alterações de absorvância ou comprimento de onda num período de 6 horas.

Os métodos espectroscópicos, no geral, oferecem inúmeras vantagens em meio laboratorial principalmente porque são métodos físicos, ou seja, os resultados são, normalmente, obtidos sem recurso a transformações químicas, como acontece nos métodos químicos tradicionais.

Em 2013, Chalasani *et al.* [15] publicaram um estudo acerca da aplicação de métodos de FTIR para a quantificação de grupos hidróxilo em polióis. Este estudo descreve o uso de um pico específico do espectro ( $1.251\text{ cm}^{-1}$ ). A quantificação é feita por comparação entre os espectros da amostra de poliál e o composto equivalente depois de uma transformação com um composto de silício (HMDS<sup>3</sup>). O resultado final é obtido pelo cálculo da área do pico mencionado, que é por sua vez diretamente proporcional à concentração de grupos hidróxilo.

Apesar de este método apresentar vantagens em relação ao método padrão, é ainda um método que tem associado um procedimento experimental pouco imediato.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho situa-se entre as gamas do visível (menos energética) e do micro-ondas (mais energética). A radiação infravermelha pode dividir-se em três regiões diferentes: *Near Infrared* - NIR, *Mid Infrared* – MIR e *Far Infrared* -FIR (gama de radiação utilizada no estudo mencionado anteriormente). Tudo isto é explícito na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** Gamas de comprimento de onda para os três tipos de radiação de infravermelho.

**Adaptado de** *Food Physics: Physical Properties - Measurement and Applications* [16]

Comprimento de onda $\text{cm}^{-1}$	
NIR	4.000 – 12.800
MIR	4.000 – 2.000
FIR	10 - 2.000

O foco deste estudo é gama correspondente ao ***Near Infrared***, que compreende comprimentos de onda entre os 4000 e os  $12.800\text{ cm}^{-1}$ . A quantificação de grupos hidróxilo por métodos de espectroscopia NIR é descrita na norma de qualidade ISO 15063:2011

### 2.2.1 Gama *Near Infrared*

Historicamente, a energia na gama NIR foi descoberta por Herschel no ano 1800. Apesar disto, até meados do século passado esta gama do espectro eletromagnético foi ignorada pelos cientistas, sendo que as primeiras aplicações surgem apenas nos anos 50 do século passado. Cerca

---

<sup>3</sup> HMDS, da designação em inglês *hexamethyldisilazane*, um composto de azoto e silício.

de 20 anos depois iniciou-se o uso de espectroscopia NIR como meio de controlo de qualidade de alimentos, sendo esta uma das primeiras aplicações conhecidas [19,20].

O desenvolvimento de equipamentos de medição e principalmente de computadores capazes de processar eficientemente toda a informação subjacente a este tipo de espectros fez com que a aplicação dos espectrofotómetros desta natureza se expandisse num enorme número de campos diferentes. Hoje em dia, a espectroscopia NIR é usada desde a indústria farmacêutica à indústria petrolífera, para controlo de qualidade de produto acabado ou até mesmo para controlo de produção [17].

As vantagens desta gama do infravermelho e dos equipamentos desenvolvidos passam essencialmente pela rapidez e simplicidade [18], e também pelo fato de ser tão eficiente na caracterização tanto de sólidos como de líquidos [17]. Os espectros desta gama do infravermelho são utilizados tanto em estudo qualitativos como quantitativos [19].

### **Fundamentos teóricos**

O fundamento da espectroscopia NIR é assente nos princípios da espectroscopia vibracional: as bandas de absorção são resultado de vibrações moleculares. A vibração das moléculas pode ser descrita pelo modelo do oscilador harmónico [17]. Este modelo prevê que a energia de cada nível vibracional, igualmente espaçados, possa ser calculada de acordo com a Eq. 2.1.

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. 2.1 [17]}$$

Em que,

$E_V$	Energia vibracional.
$v$	Número quântico vibracional.
$h$	Constante de <i>Planck</i> .
$k$	Constante de força da ligação química.
$\mu$	Massa reduzida (Eq. 2.2 ).

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{Eq. 2.2 [17]}$$

Em que,

$\mu$	Massa reduzida.
$m_A$	Massa do átomo A.
$m_B$	Massa do átomo B.

De acordo com o modelo do oscilador harmónico simples, apenas são permitidas transições entre níveis consecutivos de energia ( $\Delta v = \pm 1$ ). Para este modelo a variação de energia vibracional é no fundo função do número quântico vibracional ( $\Delta E_v = h\nu$ ).

No entanto este modelo não consegue prever com rigor o comportamento da maior parte das moléculas reais já que ignora os fenómenos de repulsão e de dissociação molecular. Como consequência disto, o comportamento das moléculas é reproduzido com mais fidelidade através do modelo do oscilador anarmónico. Este considera a existência de níveis energéticos não espaçados de igual forma. A variação da energia vibracional é, neste caso, dada por:

$$\Delta E_v = h\nu [1 - (2v + \Delta v + 1) y] \quad \text{Eq. 2.3 [17]}$$

Em que,

$E_v$	Energia vibracional.
$v$	Número quântico vibracional.
$h$	Constante de <i>Planck</i> .
$y$	Fator de anarmonicidade.

A anarmonicidade resulta em transições entre níveis de energia não consecutivos ( $\Delta v = \pm 2, \Delta v = \pm 3, \dots$ ). Estas transições dão origem a *overtones*, ou em português sobreposições. Este tipo de bandas ocorre normalmente entre 5.000 e 12.800  $\text{cm}^{-1}$ .

Em moléculas poliatómicas, dois ou mais modos de vibração podem ocorrer e interagir de forma a causar variações de energia, a que se dá o nome de combinações. Estas bandas ocorrem na gama NIR entre 4.000 e 5.200  $\text{cm}^{-1}$ .

A intensidade das bandas nesta gama de comprimentos de onda depende da variação do momento dipolar e da anarmonicidade da ligação química em questão. O átomo de hidrogénio por ser aquele com massa mais reduzida apresenta maior capacidade de vibração e maiores desvios em relação ao modelo harmónico. Por este motivo, neste tipo de espectroscopia as bandas mais representativas são aquelas que contém este, ou outros, átomos leves, tais como as ligações C-H, N-H, O-H e S-H. Em contrapartida, ligações como C=O, C-C e C-Cl apresentam vibrações muito fracas ou até mesmo ausentes [17].

## Quimiometria

O termo *Chemometrics*, em português quimiometria, foi proposto em 1972 para descrever um campo da química com especial foco em funções matemáticas e de estatística que sejam capazes de auxiliar a interpretação e tratamento de alguns resultados científicos [20]. Este tipo de *software* é, hoje em dia, largamente utilizado como complementar a aparelhos de espectroscopia, mas também como parte integrante da instrumentação de processos industriais.



### Análise Multivariável

A análise multivariável tem sido, historicamente, a base dos *softwares chemometrics*. O termo “análise multivariável” refere-se ao tratamento de bases de dados com mais do que uma variável, através de métodos estatísticos.

Nos casos em que a recolha de informação é feita com base em mais do que uma variável, é necessária a calibração do equipamento, tendo em conta, precisamente, os fundamentos de uma análise multivariável. Existem dois tipos de calibrações que podem ser feitas, recorrendo a métodos de cálculo diferentes:

- **Calibrações qualitativas:** Em casos em que é necessária a identificação e a validação de inúmeros produtos químicos, a rapidez e simplicidade de análise representa um fator importantíssimo. A espectroscopia NIR é um instrumento muito útil neste campo. Uma análise qualitativa, como o próprio nome indica, pressupõe uma resposta negativa ou afirmativa, sem resultados numéricos, mas que permitem validar compostos químicos.

Na elaboração de modelos qualitativos estão disponíveis dois tipos de algoritmos: Análise de componentes principais (PCA<sup>4</sup>) e análise de *Clusters*. Destes dois descreve-se adiante o método de cálculo da análise de componentes principais por ser o mais utilizado e aquele que será utilizado adiante, subentendido na análise quantitativa. Para além disto, a análise de *Clusters* está incluída no PCA.

A **análise de componentes principais** é uma ferramenta de extrema importância em análise multivariável. Este algoritmo consiste na redução da informação de base num número menor de variáveis, que reúnem grande parte da possível variabilidade dos dados. As variáveis restantes são ignoradas por não introduzirem informação relevante no modelo [21].

Os componentes principais estão associados aos valores próprios da matriz de base. Estes são classificados, tendo em conta isto, por ordem decrescente. Melhor dizendo, ao primeiro componente principal faz-se corresponder a valor próprio mais elevado, ao segundo componente principal, o segundo mais alto, e assim sucessivamente. Os componentes principais são ortogonais em relação aos anteriores [21].

Matematicamente, considerando a análise de  $n$  amostras em  $m$  comprimentos de onda diferentes, esta informação gera uma matriz de intensidades,  $X$ , com dimensões  $n \times m$ . Recorrendo a este algoritmo, esta matriz é decomposta em outras três:  $T$ ,  $P$  e  $E$ , como exemplificado na Eq. 2.4 .

---

<sup>4</sup> *Principal Component Analysis*.

$$X = TP^T + E$$

Eq. 2.4 [21]

Em que,

$X$	Matriz de base.
$T$	Matriz de <i>Scores</i>
$P$	Matriz de <i>Loadings</i>
$E$	Matriz de Resíduos

A matriz de *Scores* resume a relação entre as amostras recolhidas, enquanto que a matriz de *Loadings* diz respeito à relação entre os valores da propriedade a quantificar [22]. Em relação à matriz dos resíduos,  $E$ , a dimensão desta é dependente do número de componentes principais selecionados, já que o número de variáveis sem informação relevante está dependente do critério de relevância utilizado [21].

Tendo em conta este fato, através da representação gráfica dos elementos anteriores é possível a deteção de amostras com características diferentes, *outliers*<sup>5</sup>. Esta é uma ferramenta de extrema importância em controlo de qualidade.

- **Calibrações quantitativas:** Uma análise quantitativa é usada quando se pretende uma resposta numérica. As respostas são, neste caso, obtidas a partir de uma reta de calibração. No caso enunciado, o *software* funciona associando o espectro recolhido a uma determinada propriedade especificada pelo utilizador.

Existem três algoritmos diferentes disponíveis para calibrações quantitativas: Regressão linear múltipla (MLR<sup>6</sup>), Regressão por componentes principais (PCR<sup>7</sup>) e ainda regressão por mínimos quadrados parciais (PLS<sup>8</sup>) [21].

Neste estudo, apenas o método PLS será alvo de uma explicação mais aprofundada, por ser o método utilizado na construção dos modelos criados.

O método PLS foi inicialmente proposto em 1960 por Herman Wold, para o uso em economia. No entanto, atualmente, este algoritmo de cálculo é uma ferramenta de larga utilização em ciência e engenharia.

Este é um método matemático utilizado para a construção de retas de calibração, com fundamentos multivariáveis. Para isto são associadas variáveis dependentes (matriz  $Y$ ), que correspondem a valores especificados pelo utilizador (concentrações de um determinado

---

<sup>5</sup> *Outliers* são elementos discrepantes, em termos estatísticos, em relação ao conjunto.

<sup>6</sup> *Multiple Linear Regression*.

<sup>7</sup> *Principal Component Regression*

<sup>8</sup> *Partial Least Squares Regression*

constituente, ou propriedade física) a uma matriz de variáveis independentes (matriz  $X$ ) que representa, no caso de um espectrofotômetro, os valores correspondentes à intensidade do espectro [23]. Para cada uma destas matrizes são calculados os valores próprios, e consequentemente associados os componentes principais. À semelhança do descrito anteriormente, *vide* capítulo de análise qualitativa, as matrizes são decompostas nos seus vetores scores,  $t$  e  $u$ , e *loadings*,  $p$  e  $q$ , para as matrizes  $X$  e  $Y$ , respetivamente. Tudo isto é traduzido na Eq. 2.5, para a matriz  $X$ , e na Eq. 2.6 para a matriz  $Y$ .

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + t_3 p_3^T + \dots + t_R p_R^T + F \quad \text{Eq. 2.5 [21]}$$

$$Y = u_1 q_1^T + u_2 q_2^T + u_3 q_3^T + \dots + u_R q_R^T + G \quad \text{Eq. 2.6 [21]}$$

A correlação linear entre estas duas matrizes resulta em retas de calibração, utilizadas para a quantificação de uma determinada propriedade.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os produtos utilizados tiveram origem na produção da unidade de resinas de base solvente da Resiquímica, Resinas Químicas S.A.. A seleção dos materiais teve em conta a data da produção, sendo que foram preferidas as resinas mais recentes. No entanto em alguns casos a seleção ficou restrita às unidades armazenadas e à periodicidade de produção das mesmas, o que implica que algumas amostras tenham sido utilizadas com um ano de armazenamento ou mais. Foram selecionadas 4 resinas diferentes, denominadas como A,B,C e D. Estes materiais diferem entre si na formulação, propriedades físicas, solvente e aplicações.

#### 3.2 MÉTODOS

Foram utilizados dois métodos distintos de quantificação de grupos hidróxilo. O primeiro, identificado em 3.2.5, traduz o método atualmente utilizado pela Resiquímica, Resinas Químicas S.A.. Este é um método de quantificação químico, que tem como base a norma de qualidade ISO 4629:1996 [9]. O segundo, descrito na página 26, no ponto 3.2.6, é um método espectroscópico, em desenvolvimento neste estudo. Para além destes dois métodos especificados adiante foram também mencionados os métodos que serviram de base à quantificação de outros parâmetros: resíduo sólido (3.2.1), índice de acidez (3.2.2), viscosidade *Gardner* (3.2.3) e índice de cor iodo (3.2.4).

##### 3.2.1 Determinação do Resíduo Sólido

Antes de mais é importante definir o conceito de resíduo sólido: resíduo sólido, ou teor em sólidos, traduz a fração de conteúdo não volátil (a 125°C) contido numa determinada amostra de produto. No caso de estudo, a determinação do resíduo sólido foi efetuada em amostras de resinas alquídicas. O método utilizado é baseado na norma de qualidade ISO 3251:2003.

A quantificação do resíduo sólido é feita utilizando cápsulas de metal, devidamente limpas e secas (120-150°C) antes da utilização. Esta preparação evita possíveis contaminações da amostra, o que poderia conduzir a resultados desfasados da realidade.

A resina (entre 1 e 2g) é espalhada uniformemente na cápsula e colocada numa estufa a 125°C, durante uma hora. Este processo é feito em triplicado para cada amostra.

Tendo em conta isto, o teor em sólidos é calculado utilizando a Eq. 3.1.

$$\%RS = \frac{B - A}{E} \times 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Em que,

- %RS      Resíduo sólido,  $g_{\text{Resíduo Sólido}}/100g_{\text{Produto}}$   
A          Peso da cápsula de metal, g  
B          Peso da cápsula de metal com o resíduo<sup>9</sup>, g  
E          Peso da amostra, g

Os valores finais de percentagem de resíduo sólido são apresentados como a média das três medições efectuadas. É considerando o desvio padrão. O desvio padrão é calculado pela Eq. 3.2.

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Em que,

- $\mu$       Desvio padrão,  $mg_{\text{KOH}}/g_{\text{Produto}}$   
 $x_i$        $I_{\text{OH}}$  medição i,  $mg_{\text{KOH}}/g_{\text{Produto}}$   
 $\bar{x}$        $I_{\text{OH}}$  médio,  $mg_{\text{KOH}}/g_{\text{Produto}}$   
n      Número de medições

### 3.2.2 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez é traduzido pela quantidade de KOH, em mg, necessária para neutralizar 1g do produto de interesse. O índice de acidez é uma medida dos grupos ácido livres num determinado produto. O método utilizado é baseado na norma de qualidade ISO 2114:2000.

O procedimento experimental envolve em primeiro lugar a pesagem da amostra, entre 8 a 10 gramas para resinas alquídicas. A quantidade de resina pesada deve ser dissolvida numa quantidade pré-definida de solvente para este tipo de produto: cerca de 50 mL de uma mistura de Xilol: Etanol. (2:1). A mistura final é titulada. Esta operação é efetuada com recurso a um indicador, uma solução de fenolftaleína, e uma solução titulante, de KOH em etanol (0,5N ou 0,1N). O índice de acidez é calculado com base no volume de KOH gasto, nas características da solução titulante e também no peso da amostra, como traduz a Eq. 3.3.

$$IA = \frac{V \times F}{P} \times 100 \quad \text{Eq. 3.3}$$

---

<sup>9</sup> Depois do tempo de aquecimento.

Em que,

IA	Índice de acidez, $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Produto}}$
V	Volume de solução de KOH consumido na titulação da amostra, $\text{mL}_{\text{KOH}}$
F	Fator associado à solução de $\text{KOH}^{10}$ , $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{mL}_{\text{KOH}}$
P	Peso da amostra, $\text{g}_{\text{Produto}}$

### 3.2.3 Determinação da Viscosidade *Gardner*

A viscosidade *Gardner* é um tipo de viscosidade cinemática, quantificada através de um método comparativo. O método utilizado é baseado na norma de qualidade ASTM 1545:1998. O procedimento baseia-se na comparação da viscosidade da amostra de interesse com viscosidades padrão, de valores conhecidos. Aos tubos padrão fazem-se corresponder letras, de A a Z10, correspondentes a 0,916 e 1240 stokes, respetivamente. A viscosidade é medida a 25°C.

### 3.2.4 Determinação do Índice de Cor

O índice de cor iodo de uma amostra é, neste caso, quantificada com um equipamento especializado. Neste estudo, os índices de cor foram quantificados utilizando o modelo *DR Lange, Lico 100*. O método utilizado é baseado na norma de qualidade DIN 6162:1981.



O resultado das medições é direto, apresentado na forma digital, em  $\text{mg}_I \cdot 100\text{mL}_{\text{Produto}}^{-1}$ . A referência utilizada é água destilada. É implícito, tanto à calibração (medição da referência) como às medições a inexistência de bolhas dentro do tubo, e também de sujidade nas paredes do tubo. A resina é colocada num tubo de vidro, e seguidamente introduzida no aparelho.

**Figura 3.1** Aparelho *DR Lange, Lico 100* usado na determinação do Índice de Cor

<sup>10</sup> O fator associado à solução é o produto entre a normalidade e a massa molar do KOH.  $F(0,1N)=5,61$ ;  $F(0,5N)=28,05$ .

### 3.2.5 Determinação de $I_{OH}$ por Titulação, Método *Standard*

O método de determinação de  $I_{OH}$  por titulação é descrito na norma de qualidade ISO 4629:1996 [9], como indicado no capítulo 2.2.1. Como mencionado na norma de qualidade enunciada, o procedimento experimental envolve a preparação e transformação da amostra, antes da titulação. O processo envolve os passos seguintes:

#### 1º. A pesagem da amostra.

A resina é pesada em balões de fundo cônico, usados também no restante procedimento. A quantidade de resina pesada depende do valor de  $I_{OH}$  esperado. Quanto maior o valor esperado menor deverá ser a quantidade de resina utilizada e *vice-versa*. Para as resinas alquídicas incluídas neste estudo são pesadas entre 3 a 4 gramas.

#### 2º. A solubilização da amostra.

A resina é solubilizada em acetato de etilo. São adicionadas pérolas de vidro para ajudar a solubilização.

#### 3º. Adição da solução de acetilação.

São adicionados à mistura anterior 5 mL de uma solução de acetilação, conteúdo entre outros compostos, anidrido acético.

#### 4º. Termostatização.

A termostatização é feita durante 20 minutos, a 50°C. Como se pode verificar na Figura 3.2 são adicionados condensadores verticais para evitar a evaporação da amostra.



**Figura 3.2** Montagem experimental usada na determinação do  $I_{OH}$ , Banho termostatizado a 50°C.



### 5º. Adição do catalisador.

Depois de arrefecida à temperatura ambiente são adicionados à mistura anterior 2mL de água destilada. Depois disso são adicionados 10 mL de uma solução aquosa de piridina, o catalisador da reação de acetilação.

### 6º. Lavagem do material.

São adicionados pelo topo do condensador 30 mL de uma solução de Xilol:Butanol (1:2) com o objetivo de arrastar possíveis vestígios das paredes do condensador. A mesma quantidade é depois adicionada de forma a limpar o esmerilado do balão.

### 7º. Titulação

No final do procedimento, a amostra é titulada, com uma solução de KOH a 0,5N em etanol, de acordo com as indicações da literatura.

A determinação é feita em triplicado para diminuir os erros associados à medição, em paralelo com um branco, em que o procedimento é exatamente igual ao descrito, excluindo apenas a adição da resina.

Assim sendo, e como já foi referido, o  $I_{OH}$  é definido como sendo equivalente à quantidade de KOH, em miligramas, gasta na titulação para neutralizar o ácido formado na reação de acetilação. Os resultados são obtidos tendo em conta a Eq. 3.4, por cada grama de amostra.

$$I_{OH} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C \cdot 56,1}{M} + IA \quad \text{Eq. 3.4}$$

Em que,

$I_{OH}$	Índice de hidróxilo, $mg_{KOH}/g_{Produto}$
$V_0$	Volume de solução de KOH consumido na titulação do branco, $mL_{KOH}$
$V_1$	Volume de solução de KOH consumido na titulação da amostra, $mL_{KOH}$
$C$	Concentração da solução de KOH, mol/L
56,1	Massa molar KOH, $g_{KOH} / mol_{KOH}$
$M$	Peso da amostra, $g_{Produto}$
$IA$	Índice de acidez, $mg_{KOH}/g_{Produto}$

Os valores de índice de acidez foram quantificados pelo método enunciado em 3.2.2. Os valores obtidos são a média das medições, considerando o desvio padrão da medição, ou seja, o erro experimental do valor de  $I_{OH}$ . O desvio padrão é calculado pela Eq. 3.2.

Um outro elemento importante é a percentagem de grupos hidróxilo no polímero seco, ou resíduo sólido, como é vulgarmente designado. Enquanto que o parâmetro quantificado pela Eq. 3.4 é

uma medida dos grupos hidróxilo na resina, tal qual, considerando o solvente, este considera o polímero por si só.

$$\%OH = I_{OH} \times \frac{100}{\%RS} \times \frac{17}{56,1 \times 1000} \times 100 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Em que,

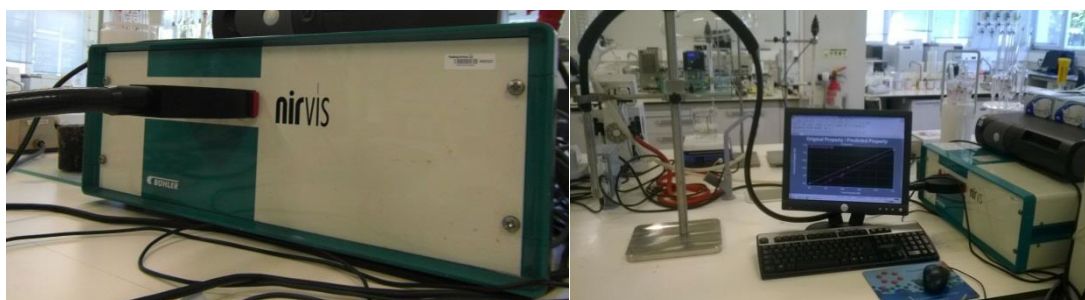
%OH	Percentagem de grupos hidróxilo, $g_{OH}/100g_{\text{Resíduo sólido}}$
$I_{OH}$	Índice de hidróxilo, $mg_{KOH}/g_{\text{Produto}}$
%RS	Resíduo sólido, $g_{\text{Resíduo sólido}}/100g_{\text{Produto}}$
56,1	Massa molar KOH, $g_{KOH} / mol_{KOH}$
17	Massa molar OH, $g_{OH} / mol_{OH}$

### 3.2.6 Determinação de $I_{OH}$ por Métodos de Espectroscopia NIR, Método Espectroscópico

O que num método espectroscópico convencional se traduz numa reta de calibração univariável, com o uso da espectroscopia NIR implica o uso de vários comprimentos de onda e, por consequência, métodos de cálculo complexos, como os indicados na página 17.

A construção de modelos de espectroscopia NIR implica a criação de uma base de dados de referência ao modelo, a aplicação do método de cálculo e a interpretação de funções estatísticas destinadas à otimização da calibração.

O equipamento utilizado é um espectrofotómetro que compreende comprimentos de onda aproximadamente entre 4000 e 10.000  $cm^{-1}$ . Mais especificamente é um espectrómetro *NIRVIS by Büchi®*, como o da Figura 3.3. O *software* utilizado foi o fornecido com o equipamento, *NirCal Chemometrics Package*, versão 4.21.



**Figura 3.3** Espectrofotómetro NIR, à esquerda, Disposição laboratorial, à direita.

### Tipo de *Cuvette* utilizada

As *cuvettes* utilizadas são de PMMA<sup>11</sup>. As medidas estão dependentes da compatibilidade física do aparelho, neste caso são usadas *cuvettes* de 4,5×1,2 cm, com um volume de cerca de 1,5 mL. Como recomendado pela norma de qualidade ISO 15063:2011 [24], as *cuvettes* utilizadas têm um *path length* de 1 cm.

### Construção da base de dados de referência

A base do modelo de quantificação é, como já foi referido, o espectro do produto de interesse numa gama muito específica do infravermelho, *near infrared*. Esses espectros são usados para calibrar o modelo, associando-os aos valores de uma determinada propriedade, quantificada por um método padrão. São usadas, neste caso, amostras de resina caracterizadas *a priori* através do método standard, enunciado anteriormente em 3.2.5.

### Calibração do equipamento

A calibração do equipamento, para além da construção da base de dados, pressupõe a especificação de alguns *inputs*, assim como: a seleção de espectros, propriedades a quantificar e comprimentos de onda.

Relativamente ao **espectros** recolhidos, estes podem ser agrupados em 2 conjuntos diferentes:

- Espectros de calibração, C-Set: estes espectros são usados diretamente para criar a calibração. A informação relevante é extraída, e trabalhada de acordo com os modelos matemáticos já mencionados.
- Espectros de validação, V-Set: estes espectros são usados para validar a calibração. A validação é feita de forma integrada durante o processo de calibração.

A **propriedade** a quantificar, ou dito de outra forma, a característica do produto que se pretende medir, deve ser indicada e quantificada por um método de referência. Neste caso específico a única característica sujeita a calibração é o  $I_{OH}$ , como já mencionado na página 27.

A seleção dos **comprimentos de onda** tem em conta as propriedades selecionadas e supõe uma análise do espectro NIR. O propósito desta análise é encontrar o comprimento de onda que seja razoável e adaptável à quantificação da propriedade em causa. Por outras palavras, e para este caso concreto, é preciso definir os comprimentos de onda em que existe relação entre a intensidade do

---

<sup>11</sup> PMMA, Polimetacrilato de metilo.

espectro e o valor encontrado para o  $I_{OH}$ , pelo método *standard*. Pretende-se que uma maior transmitância corresponda a um menor  $I_{OH}$ .

Depois de definir os espectros alocados a cada conjunto, a gama de comprimentos de onda e as propriedades a quantificar, os parâmetros de quimiometria e estatísticos são calculados.

Os **parâmetros quimiométricos** incluem o cálculo de fatores, ou componentes principais, que são resultado da supressão de informação recolhida dos espectros. O resultado da calibração é afetado pelo número de fatores primários e secundários selecionados. Por este motivo a seleção dos fatores é uma etapa importantíssima na construção da calibração.

Os **fatores primários**, também chamados de componentes principais, são os fatores associados à reconstrução do espectro. Como já foi referido, depois da aplicação do método de cálculo a informação é suprimida, tendo em conta precisamente o número de componentes principais, ou seja de fatores primários. Quanto mais fatores primários forem selecionados mais informação ortogonal é usada, e consequentemente menor o erro associado à calibração. O número de fatores primários é ajustado utilizando os dados fornecido pela função X-PRESS<sup>12</sup>. Quanto menor o número de fatores primários, maior a intensidade da função e maior o erro (resíduo) associado à calibração. A seleção de demasiados fatores primários conduz ao sobredimensionamento da calibração. Isto porque ao selecionar demasiados fatores está a introduzir-se demasiada informação, irrelevante, que perturba a seletividade da calibração para a propriedade em causa [25].

Os **fatores secundários**, ou fatores de calibração, são os fatores responsáveis pelo ajuste da calibração. A seleção dos fatores secundários é feita tendo em conta algumas funções matemáticas que, de acordo com determinados parâmetros, indicam quais os fatores que otimizam o modelo [25]. Assim sendo as ferramentas para a seleção de fatores secundários são:

### a. Coeficiente de regressão linear.

O coeficiente de regressão linear mostra a relação entre os valores verdadeiros e os valores previstos de uma determinada propriedade a que se destina a calibração. São definidos como correlações aceitáveis aquelas que tiverem um coeficiente de regressão linear superior ou igual a 0,9 [25]. A fórmula de cálculo é dada na Eq. 3.6.

$$r = \frac{\sum_n (x_n - \bar{x})(y_n - \bar{y})}{\sum_n (x_n - \bar{x})^2 (y_n - \bar{y})^2} \quad \text{Eq. 3.6 [25]}$$

---

<sup>12</sup> Predicted Residual Error Sum Square of spectra X

Em que,

$r$	Coeficiente de regressão linear
$x_n$	Valor verdadeiro, espectro n.
$y_n$	Valor previsto, espectro n.
$\bar{x}$ e $\bar{y}$	Valores médios, verdadeiro e previsto, respectivamente.

#### b. Precisão.

A precisão da calibração é medida por dois parâmetros: SEE – *Standard Error of Estimation*; e SEP – *Standard Error of Prediction*. Estas duas funções, que serão a partir deste ponto mencionadas como erro padrão, dão como resposta o desvio em relação aos valores previstos, tanto dos espectros de calibração como dos de validação. Estes dois valores, que podem ser calculados de acordo com a Eq. 3.7, devem ser o mais pequenos possível, já que um menor erro implica uma maior precisão da calibração [25].

$$SE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (x_n - y_n - Bias)^2} \quad \text{Eq. 3.7 [25]}$$

Em que,

SE	<i>Standard error</i>
$x_n$	Valor verdadeiro, espectro n.
$y_n$	Valor previsto, espectro n.
N	Número de medições
Bias	Bias

O parâmetro *Bias*, que se utiliza na Eq. 3.7 pode ser calculado pela Eq. 3.8. A precisão e exatidão da calibração podem ser medidas através desta função estatística. Em português esta função é comumente chamado de viés.

$$Bias = \frac{1}{N} \times \sum (x_n - y_n) \quad \text{Eq. 3.8 [25]}$$

Em que,

$x_n$	Valor verdadeiro, espectro n.
$y_n$	Valor previsto, espectro n.
N	Número de medições

O Bias dos espectros de calibração é por definição igual a zero. No entanto para os espectros de validação este parâmetro é calculado. A partir deste valor é possível medir os desvios dos valores previstos em relação aos valores verdadeiros. Por definição, o *Bias* dos espectros de validação – *V-Set*, deve ser o mais próximo de zero possível.

**c. Consistência.**

O conceito de consistência é diretamente relacionado com o conceito anterior, como se pode confirmar pela Eq. 3.9. A calibração é tanto melhor quanto mais a consistência da calibração se aproximar de 100. Dito de outra forma, e desta vez relacionando com o conceito anterior, quanto mais próximos forem os erros padrão mais consistente será a calibração. A calibração ideal terá, como já foi referido, uma consistência igual a 100. No entanto valores entre 80 e 110 são considerados aceitáveis.

$$\text{Consistência da calibração} = \frac{SEE}{SEP} \times 100 \quad \text{Eq. 3.9 [25]}$$

**d. PRESS-Value.**

Esta função devolve o erro quadrado como função dos fatores secundários selecionados. O número de fatores secundários que otimiza a calibração, de acordo com os resultados desta função, é aquele que conduz a PRESS menor e de valor semelhante, para os espectros de calibração e validação. No entanto é preciso ter em atenção que é ineficaz a adição de fatores caso a função PRESS não apresente variações significativas. Isto porque o sobredimensionamento da calibração, ou seja, seleccionar demasiados fatores secundários influencia negativamente os resultados porque conduz a uma fraca reprodutibilidade ou estabilidade da calibração.

$$PRESS = \sum_{n=1}^N (x_n - y_n)^2 \quad \text{Eq. 3.10 [25]}$$

Em que,

$x_n$       Valor verdadeiro, espectro n.

$y_n$       Valor previsto, espectro n.

**Avaliação da calibração**

Resumindo, uma calibração quantitativa é tanto melhor quanto:

**Tabela 3.1** Avaliação de resultados de uma análise quantitativa.

Parâmetro	Resultado	Relevância
<i>Bias</i>	Próximo de zero	Muito Importante
SEE/SEP	Menor possível	
<i>Q-Value</i> <sup>13</sup>	Próximo de 1	Importante
Consistência <sup>14</sup>	Próximo de 100	
Coeficiente de Regressão Linear <sup>15</sup>	Próximo de 1	
PRESS	Menor possível	Pouco Importante

## Metodologias aplicadas nos estudos de variabilidade do espectro

### Influência da temperatura

A influência da temperatura é verificada por comparação de espectros recolhidos a várias temperaturas definidas.

Em primeiro lugar, a célula é introduzida, vazia, no espectrómetro para que seja medida a referência. Depois disso, já fora do equipamento, a célula é cheia com o produto de interesse. O *software* não deve ser encerrado para preservar a referência.

No caso deste estudo específico, a mesma célula foi termostatzada 20, 25, 30, 40 e 50°C, em banhos de água com *set-point* definido. A termostatização deve ser feita durante pelo menos 30 minutos, evitando a contaminação da amostra. Depois de decorrido este tempo, a célula é seca, e introduzida novamente no espectrofotómetro. O espectro deve ser recolhido logo de seguida para evitar variações de temperatura.

### Influência da heterogeneidade da amostra

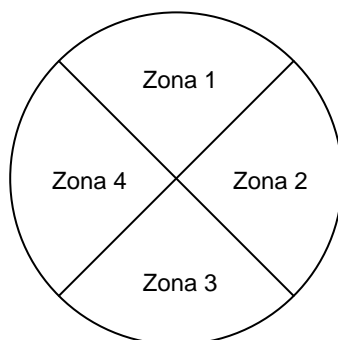
A heterogeneidade da amostra é medida pelas diferenças entre os espectros, dependendo de que zona do frasco é retirada a amostra. O procedimento é iniciado pela zona assinalada como zona 1. Para isto, à semelhança do que foi referido anteriormente, é medida uma referência da célula vazia. Depois disto, a célula é cheia com o produto de interesse. Depois de cheia, a célula é

<sup>13</sup> São considerados aceitáveis valores superiores a 0,75.

<sup>14</sup> Valores de consistência entre 80 e 110 são razoáveis.

<sup>15</sup> Correlações com coeficientes superiores a 0,9 são consideradas satisfatórias.

introduzida no espectrofotómetro, no entanto o espectro só é recolhido depois de 15 minutos de estabilização dentro equipamento (a razão para este facto é explicitada no capítulo 4). O procedimento é repetido para as restantes zonas.



**Figura 3.4** Representação esquemática do frasco da amostra.

### Influência do nível da célula

A influência do nível da célula é verificada medindo o espectro em duas condições diferentes: a célula cheia até cerca de meia altura e a célula completamente cheia. Para cada um destes casos, antes de mais nada, é medida uma referência, e depois é efetuado o enchimento da célula. À semelhança do ponto anterior, também aqui é necessário deixar a célula estabilizar 15 minutos dentro equipamento dentro do aparelho antes da medição do espectro.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS A, B, C, E D

O primeiro passo, antes da construção de qualquer modelo espectroscópico, é a caracterização das resinas usadas no estudo. A propriedade de interesse é, neste caso, o Índice de Hidróxilos,  $I_{OH}$ . Esta propriedade é quantificada pelo método de referência descrito no capítulo 3.2.5. No entanto, e subjacente a esta propriedade, estão outros parâmetros como: o resíduo sólido e o índice de acidez, cujos métodos de quantificação foram explicitados em 3.2.1 e 3.2.2, respetivamente.

A resina A é o produto de maior interesse, do conjunto de resinas estudado, devido às aplicações nas quais esta resina é usada. Por este motivo, é alvo de um estudo mais aprofundado. Esta resina foi caracterizada em relação aos grupos hidróxilos livres ( $I_{OH}$ ). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1, sendo que a cada lote se faz corresponder o respetivo valor de  $I_{OH}$ , contabilizando o desvio padrão da medição. Para além do erro da medição, ou seja, o erro associado ao número de repetições para cada lote, deveriam ser contabilizados outros erros, como sejam: erros do material de vidro utilizado ou o erro implícito às soluções utilizadas. No entanto, neste caso, o erro é apenas um parâmetro elucidativo da variabilidade da medição direta. Para além dos valores de  $I_{OH}$ , são ainda apresentados os valores de %OH. Na mesma tabela são apresentados os valores de percentagem de resíduo sólido e índice de acidez. Estes valores, nomeadamente o  $I_{OH}$ , servem de base aos estudos espectroscópicos seguintes.

Esta resina é caracterizada por resíduos sólidos *standard* entre 49 e 51 gramas de polímero por cada grama de produto. Após a análise dos resultados, verifica-se que os resíduos sólidos das amostras utilizadas são superiores aos normalmente observados para este tipo de resina. O aumento do conteúdo em polímero pode dever-se à evaporação de solvente (base do produto). Isto porque para além de se tratarem de amostras com algum tempo de armazenamento, foram amostras sujeitas a uma utilização intensiva no período em que decorreu este estudo. Uma outra possível justificação é a degradação da amostra, ou seja, se por algum motivo a reação de polimerização continuar, são originadas moléculas de maior peso molecular e consequentemente obtidos maiores resíduos sólidos.

Relativamente aos índices de acidez dos lotes caracterizados, estes encontram-se dentro de especificação, já que de acordo com a referência o índice de acidez *standard* tem apenas um teto máximo de 9,8 miligramas de KOH por cada grama de produto, acima de quase todos os valores considerados à exceção do lote 2.

Para além dos parâmetros especificados na Tabela 4.1, para a resina A, foram também quantificados outros parâmetros como: a Viscosidade *Gardner*, e o Índice de Cor Iodo, descritos nas secções 3.2.3 e 3.2.4. Estes são parâmetros não diretamente relacionados com o  $I_{OH}$ , mas são uma medida da variabilidade do conjunto de amostras utilizado.

**Tabela 4.1** Caracterização da resina A. A %RS e o  $I_{OH}$  são apresentados como valores médios, considerando os respectivos desvios-padrão, correspondentes ao número de repetições efetuadas. Nos restantes valores não são considerados desvios-padrão porque foram resultados obtidos através de medições isoladas.

Lote	% Resíduo Sólido $\frac{g_{\text{Resíduo Sólido}}}{g_{\text{Produto}}} \cdot 100$	Índice de Acidez $\frac{mg_{KOH}}{g_{\text{Produto}}} \cdot 100$	$I_{OH}$ $\frac{mg_{KOH}}{g_{\text{Produto}}} \cdot 100$	%OH $\frac{g_{OH}}{g_{\text{Resíduo Sólido}}} \cdot 100$
1	55,801 ± 0,004	8,787	101,5 ± 3,2	5,5%
2	59,895 ± 0,001	9,841	100,0 ± 0,4	5,1%
3	53,242 ± 0,002	7,751	96,3 ± 1,7	5,5%
4	54,224 ± 0,001	6,963	88,4 ± 0,3	4,9%
5	56,732 ± 0,003	8,756	99,4 ± 0,7	5,3%
6	51,699 ± 0,007	7,223	89,1 ± 0,3	5,2%
7	52,496 ± 0,001	7,324	90,2 ± 1,1	5,2%
8	51,238 ± 0,002	5,746	115,2 ± 2,0	6,8%
9 <sup>16</sup>	51,000 <sup>17</sup>	7,344	89,0 ± 3,4	5,3%

Relacionando os resultados apresentados na Tabela 4.2 com os mencionados na Tabela 4.1, verifica-se a influência das elevadas percentagens de resíduo sólido nos valores das viscosidades dos lotes em estudo. Esta resina é caracterizada por viscosidades *Gardner standard* entre 59,1 e 72,2 stokes, valores muito inferiores aos obtidos.

Como meio de comparação estes valores são comparados com as viscosidades de fluídos mais comuns: como a água ou, mais viscoso, a glicerina. A viscosidade cinemática da água é, a 20°C, cerca de 0,01 St, o que significa que no limite *standard* superior, este tipo de produtos apresenta viscosidades 7220 vezes superiores à da água. Por outro lado, e desta vez fazendo a comparação com fluídos de aspeto mais semelhante, a viscosidade destas resinas alquídicas é 10 vezes superior à da glicerina. Considerando que a glicerina tem uma viscosidade cinemática, a 20°C, de 11,8 St.

Até agora foram discutidos valores *standard*, no entanto, como já foi referido, os lotes discriminados na Tabela 4.2 são produtos com valores de viscosidade muito acima da especificação. O lote mais problemático, por ser aquele com viscosidade mais elevada, é o lote 2, com viscosidade 59 vezes superior à da glicerina. Todos os fatores mencionados fazem com que este seja o lote de mais difícil manuseamento. Associados às elevadas viscosidades estão outros problemas como a heterogeneidade da amostra (ver página 31).

O índice de cor iodo é classificado de forma *standard* com um máximo de 5 mg/100g<sub>Produto</sub>, o que não se verifica para alguns dos lotes estudados. Isto acontece porque a formulação da Resina A,

<sup>16</sup> O lote 9 é um lote produzido depois de estabilizada a formulação da resina A. No entanto devido ao calendário de produção, este não foi considerado na construção de modelos espectroscópicos. Foi apenas considerado na validação externa (página 57).

<sup>17</sup> Dado do sistema de gestão interno da empresa. Informaticamente só é registado o valor médio, por esse motivo não é apresentado o desvio-padrão da medição.

à data da realização do estudo não estava estabilizada e alguns dos lotes apresentavam um aspeto opaco. Esta variação do espectro, em relação à classificação *standard* (transparente), tem influência no índice de cor mencionado, conduzindo a valores ligeiramente superiores aos verificados em resinas transparentes.

**Tabela 4.2** Viscosidade *Gardner* e índice de cor iodo da resina A.

Lote	Viscosidade <i>Gardner</i>	Índice de cor iodo
	Stokes	mg <sub>I</sub> .100ml <sub>Produto</sub> <sup>-1</sup>
1	621,6	6,0
2	699,4	6,5
3	123,0	5,7
4	328,0	5,5
5	388,0	5,5
6	89,7	3,1
7	72,2	3,2
8	136,0	5,8
9	59,1	3,2

Tendo em conta todas as conclusões anteriores, referentes aos parâmetros quantificados anteriormente, verifica-se que o conjunto de lotes de produção disponíveis é fonte de uma enorme variabilidade. Por razões relativas à produção da unidade fabril não foi possível utilizar lotes de características *standard* para a construção de modelos espectroscópicos, apesar de no final do estudo já existir uma formulação definida e em fase de produção.

O conjunto de resultados obtidos, nomeadamente os valores de  $I_{OH}$ , implica que os modelos espectroscópicos sejam testados fora do intervalo de especificação *standard* desta resina (70 – 90 mg<sub>KOH</sub>.g<sub>Produto</sub><sup>-1</sup>). No entanto, estas amostras foram usadas com o principal objetivo de verificar a possibilidade de aplicação de modelos espectroscópicos neste tipo de produtos, para a quantificação de grupos hidróxilo livres. É preciso ter em conta que qualquer quantificação por extrapolação é pouco rigorosa, e por este motivo, a gama de  $I_{OH}$  em estudo não pode ser ignorada.

As restantes resinas incluídas no estudo foram também caracterizadas. Os resultados são apresentados adiante, nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5.

Para qualquer uma das resinas apresentadas, os resultados de  $I_{OH}$  estão, mais uma vez, fora dos limites impostos pela especificação. Mais especificamente, a resina B, que em condições padrão apresenta  $I_{OH}$  entre 48 e 60 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>Produto</sub>, apresenta, nos lotes quantificados, valores ligeiramente superiores. O mesmo acontece para a resina C, em que o limite *standard* é cerca de 60 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>Produto</sub>, e com a resina D, que por sua vez, é caracterizada por  $I_{OH}$  entre 70 e 90 mg<sub>KOH</sub>.g<sub>Produto</sub><sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

**Tabela 4.3** Caracterização da resina B. A %RS e o  $I_{OH}$  são apresentados como valores médios, considerando os respectivos desvios-padrão, correspondentes ao número de repetições efetuadas. Nos restantes valores não são considerados desvios-padrão porque foram resultados obtidos através de medições isoladas.

Lote	% Resíduo Sólido $g_{\text{Resíduo Sólido}} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	Índice de Acidez $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	$I_{OH}$ $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	%OH $g_{OH} \cdot g_{\text{Resíduo Sólido}}^{-1}$
1	63,991 ± 0,001	4,447	63,6 ± 1,0	3,0
2	60,648 ± 0,002	4,445	69,5 ± 0,3	3,5
3	62,530 ± 0,001	5,117	70,7 ± 0,4	3,4
4	61,626 ± 0,000	4,868	64,2 ± 2,6	3,2
5	61,441 ± 0,002	4,379	62,9 ± 1,3	3,1
6	61,744 ± 0,001	4,303	67,0 ± 1,1	3,3
7	62,915 ± 0,002	4,737	62,2 ± 0,5	3,0
8	62,262 ± 0,001	5,069	60,8 ± 0,9	3,0
9	61,735 ± 0,004	4,937	65,6 ± 1,2	3,2
10	60,683 ± 0,002	3,929	61,2 ± 0,6	3,1
11	60,468 ± 0,003	4,841	67,9 ± 0,4	3,4

**Tabela 4.4** Caracterização da resina C. A %RS e o  $I_{OH}$  são apresentados como valores médios, considerando os respectivos desvios-padrão, correspondentes ao número de repetições efetuadas. Nos restantes valores não são considerados desvios-padrão porque foram resultados obtidos através de medições isoladas.

Lote	% Resíduo Sólido $g_{\text{Resíduo Sólido}} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	Índice de Acidez $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	$I_{OH}$ $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	%OH $g_{OH} \cdot g_{\text{Resíduo Sólido}}^{-1}$
1	63,970 ± 0,002	7,011	65,8 ± 0,9	3,1
2	61,903 ± 0,002	6,902	81,2 ± 1,3	4,0
3	62,352 ± 0,001	5,896	82,8 ± 0,9	4,0
4	62,435 ± 0,004	5,529	79,1 ± 0,3	3,8
5	61,657 ± 0,003	7,363	71,4 ± 0,0	3,5
6	62,968 ± 0,002	6,724	87,1 ± 1,2	4,2
7	62,203 ± 0,001	3,246	83,9 ± 0,6	4,1
8	61,136 ± 0,001	4,883	77,9 ± 0,3	3,9
9	62,374 ± 0,001	5,912	74,6 ± 0,8	3,6
10	61,271 ± 0,001	6,040	82,2 ± 1,5	4,1

**Tabela 4.5** Caracterização da resina D. A %RS e o  $I_{OH}$  são apresentados como valores médios, considerando os respectivos desvios-padrão, correspondentes ao número de repetições efetuadas. Nos restantes valores não são considerados desvios-padrão porque foram resultados obtidos através de medições isoladas.

Lote	% Resíduo Sólido $g_{\text{Resíduo Sólido}} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	Índice de Acidez $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	$I_{OH}$ $mg_{KOH} \cdot g_{\text{Produto}}^{-1}$	%OH $g_{OH} \cdot g_{\text{Resíduo Sólido}}^{-1}$
1	59,035 ± 0,004	11,303	87,9 ± 1,5	4,5%
2	58,671 ± 0,004	11,544	98,2 ± 0,4	5,1%
3	57,754 ± 0,000	11,048	100,5 ± 1,9	5,3%

Apesar destas três resinas não estarem associadas a variações de formulação, e consequentemente à variabilidade verificada na resina A, dos resultados anteriores (para as resinas B, C e D) podem retirar-se conclusões semelhantes. Tendo em conta os desvios dos valores  $I_{OH}$  em relação ao intervalo *standard*, também para as resinas B, C e D os valores conduzem a um desvio da amplitude das retas de calibração que são possíveis construir por recurso a métodos espectroscópicos.

Relativamente ao conjunto de resinas estudado, A, B, C e D, apesar de serem resinas com características diferentes, estas podem ser agrupadas em dois subconjuntos. As resinas A e D são produtos caracterizados por percentagens *standard* de OH, e consequentemente  $I_{OH}$ 's, superiores (cerca 5%  $mg_{OH} \cdot g_{Produto}^{-1}$ ) às resinas B e C (3%  $mg_{OH} \cdot g_{Produto}^{-1}$ ). Isto deve-se ao tipo de óleo utilizado na formulação. Mais especificamente: as resinas são distinguíveis pelo facto das resinas B e C serem formadas a partir de uma mistura de óleos de cadeia não ramificada, as resinas A e D resultam de óleos que contêm ácidos gordos com radicais OH em determinadas posições da cadeia alquídica. Assim sendo, é preciso ter em conta que as resinas A e D contam com uma fonte adicional de grupos OH, para além do excesso estequiométrico de moléculas de álcool utilizado na formulação.

Apesar do objetivo final ser a secagem deste tipo de produtos por recurso a vias químicas (combinação com pré-polímeros de isocianatos), todas as resinas implicadas no estudo são resinas secativas. Isto significa, como já foi mencionado, que são resinas com origem em óleos com cadeias insaturadas. Esta característica das resinas implica que a secagem da resina seja possível, em parte por ação do oxigénio. Este é também um fator a considerar na interpretação dos elevadores valores de viscosidade das resinas A em estudo.

Todos estes fatores são importantes e devem ser considerados na interpretação dos resultados dos modelos espectroscópicos.

## 4.2 DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE SPECTROSCOPIA NIR

### 4.2.1. Especificação da Gama de Comprimentos de Onda de Calibração

A seleção dos comprimentos de onda de calibração é, sem dúvida, uma fase importantíssima da construção de modelos de calibração. Isto porque, apesar de estar disponível um conjunto alargado de comprimento de onda (cerca de 500 valores discretos) para construção dos modelos de quantificação, cada zona do espectro está associada a um tipo de ligação. Por este motivo, é ponto assente que nem todo o espectro tem relação com a propriedade de interesse. Deve ser selecionada a gama do espectro em que se verifica existir uma relação entre a intensidade e a propriedade que se pretende quantificar.

Para este caso específico foi usada como referência a norma de qualidade ISO 15063:2011 - *Plastics - Polyols for use in the production of polyurethanes - Determination of hydroxyl number by*

*NIR spectroscopy* [24]. Além de outras indicações, neste documento constam informações acerca dos comprimentos de onda característicos da ligação R-OH, para este tipo de espectroscopia. São referidas duas gamas de comprimentos de onda principais:

- **Banda 1, 4344 – 5004  $\text{cm}^{-1}$** . Correspondente a combinações da ligação R-OH.
- **Banda 2, 6660 – 7246  $\text{cm}^{-1}$** . Correspondente ao *first overtone* da ligação R-OH.

Este será o ponto de partida de toda a análise de comprimentos de onda de calibração feita durante este estudo. No entanto, este intervalo pode ser alterado, dependendo do produto e dos resultados obtidos durante a construção do modelo de quantificação.

A comparação das figuras apresentadas nos capítulos posteriores a este é feita através da análise de três parâmetros:

- Área do espectro,  $A$  ( $\text{t.cm}^{-1}$ ), calculada pela regra dos trapézios e correspondente à média dos três espectros medidos por definição, em determinadas condições.
- Desvio-padrão,  $\mu$  ( $\text{t.cm}^{-1}$ ), calculado pela Eq. 3.2.
- Variância,  $\sigma = \mu^2$  ( $\text{t.cm}^{-1}$ )<sup>2</sup>.

#### 4.2.2. Determinação de Metodologias de Recolha dos Espectros

A especificação da metodologia aplicada na recolha do espectro é, sem dúvida, uma secção muito importante. Isto porque as condições de recolha devem ser mantidas, tanto na construção do modelo como nas posteriores medições.

São mencionados na norma de qualidade ISO 15063:2011 [24] alguns fatores que introduzem variabilidade no espectro, tais como: as propriedades físicas do produto, o próprio manuseamento da amostra, a temperatura e até mesmo a humidade da amostra. No âmbito deste estudo são estudadas as influências de três fatores, relacionados com os anteriores:

- Temperatura de recolha do espectro.
- Heterogeneidade da amostra.
- Nível da amostra dentro da célula.

A humidade da amostra não é um parâmetro normalmente estudado em termos de controlo de qualidade, e como tal, não é abordado. São considerados nos estudos seguintes dois lotes diferentes, para assegurar a repetibilidade dos resultados e respetivas conclusões. São utilizados os lotes 3 e 5, da mesma resina, A.

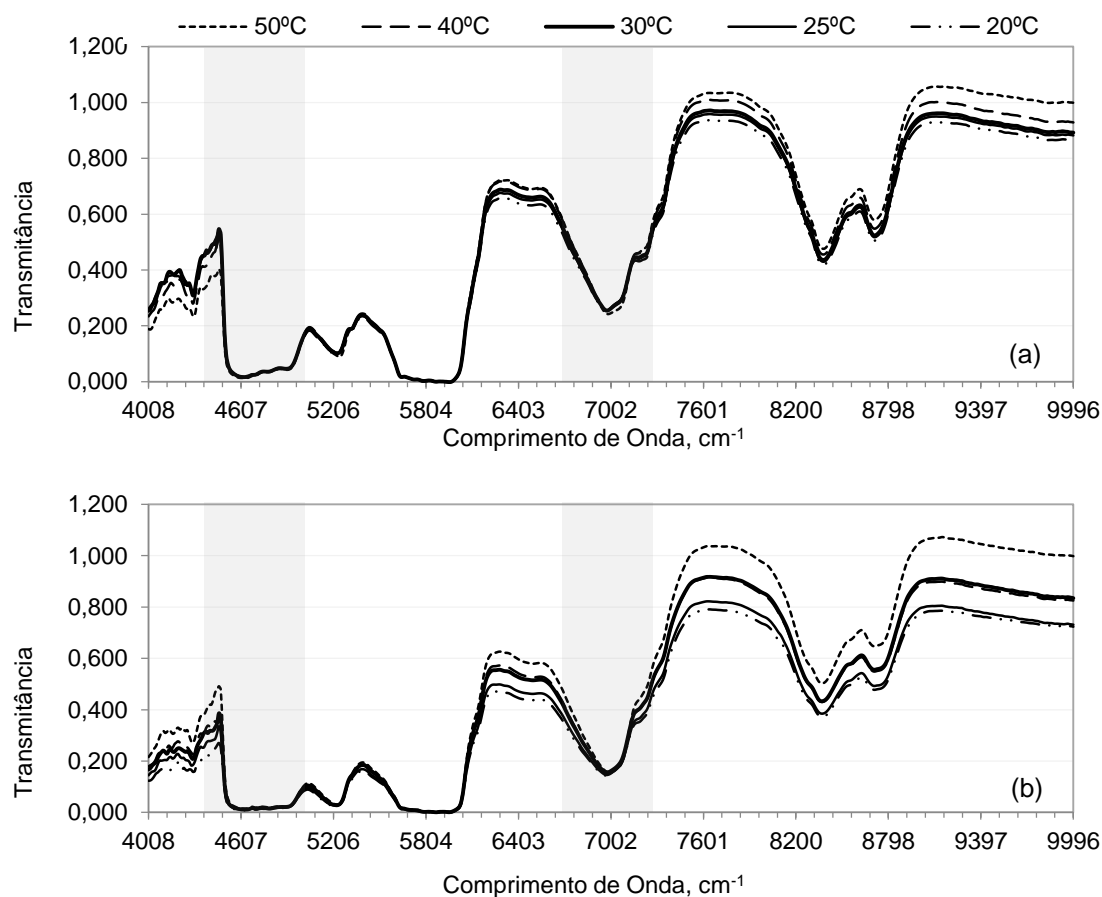
#### Efeito da temperatura na recolha do espectro

A temperatura é mencionada como uma fonte de variabilidade em espectros NIR de polióis na norma de qualidade ISO 15063:2011 [24]. No entanto, outros autores, como Florian Wülfert *et al* [26],

também mencionaram estes efeitos nos seus estudos. No caso de investigação mencionado, foram comparados espectros de diferentes compostos, a várias temperaturas, e investigada a sua relação com a robustez de modelos de quantificação multivariados. As principais conclusões deste estudo foram que a temperatura é efetivamente uma variável com grande influência.

Na sequência do exposto, a temperatura de recolha do espectro é sem dúvida uma das variáveis com maior interesse. A influência da temperatura na recolha do espectro é quantificada tendo em conta a metodologia experimental descrita na página 31.

No caso específico deste estudo foram consideradas cinco temperaturas diferentes: 20, 25, 30, 40 e 50°C. A temperatura desejada foi atingida com recurso a banhos de água termostatzados, com o *set-point* na temperatura pretendida. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.



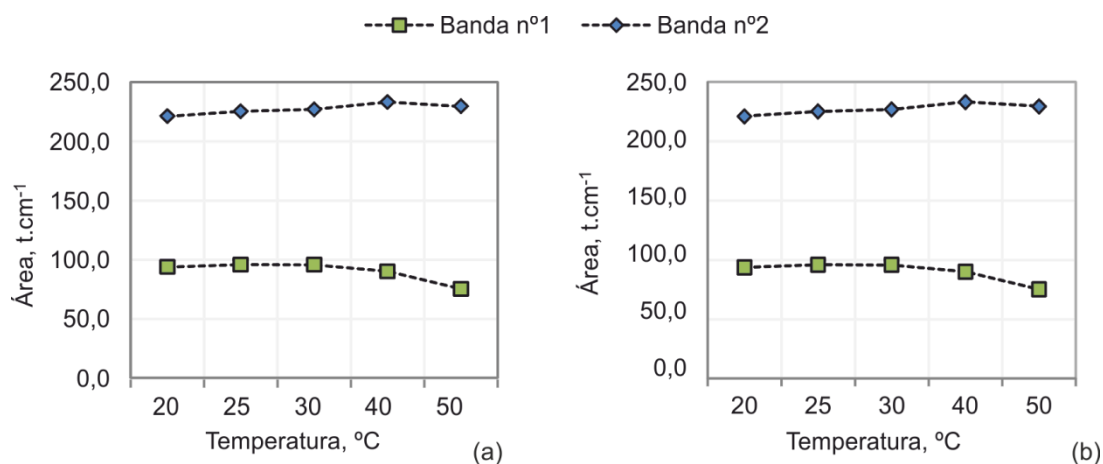
**Figura 4.1** Efeito da temperatura na recolha do espectro. **(a) Lote 3:**  $A_{20^{\circ}\text{C}} = 3053,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^{\circ}\text{C}} = 10,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^{\circ}\text{C}} = 109,1 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^{\circ}\text{C}} = 3124,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^{\circ}\text{C}} = 4,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 15,8 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^{\circ}\text{C}} = 3159,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^{\circ}\text{C}} = 4,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^{\circ}\text{C}} = 18,5 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^{\circ}\text{C}} = 3258,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^{\circ}\text{C}} = 4,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^{\circ}\text{C}} = 23,9 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^{\circ}\text{C}} = 3326,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^{\circ}\text{C}} = 28,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^{\circ}\text{C}} = 803,7 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ . **(b) Lote 5:**  $A_{20^{\circ}\text{C}} = 2388,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^{\circ}\text{C}} = 18,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^{\circ}\text{C}} = 326,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^{\circ}\text{C}} = 2485,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^{\circ}\text{C}} = 13,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 178,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^{\circ}\text{C}} = 2790,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^{\circ}\text{C}} = 8,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^{\circ}\text{C}} = 66,1 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^{\circ}\text{C}} = 2786,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^{\circ}\text{C}} = 3,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^{\circ}\text{C}} = 15,4 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^{\circ}\text{C}} = 3226,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^{\circ}\text{C}} = 17,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^{\circ}\text{C}} = 308,8 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .

De acordo com a figura, verifica-se que existe, realmente, uma influência considerável da temperatura na intensidade do espectro. Para determinados comprimentos de onda essa influência é quantificável graficamente, no entanto para outros esta análise não é tão óbvia.

Na legenda da figura anterior são apresentados alguns resultados, como sejam as áreas dos espectros e os respetivos desvios-padrão e variância. Daqui pode concluir-se que, para ambos os lotes em estudo neste capítulo, na generalidade da gama de comprimentos de onda, uma maior temperatura implica uma área maior. Estando implícito a isto que uma maior temperatura implica uma intensidade do espectro. Relativamente aos desvios-padrão verifica-se que estes tendem a ser máximos a 20 e 50°C. Para temperaturas intermédias às anteriores não é possível retirar conclusões porque os resultados adotam comportamentos diferentes para cada um dos lotes estudados. Enquanto que para o lote 3 o desvio padrão se pode assumir constante, para o lote 5 é visível e inequívoco um mínimo aos 40°C.

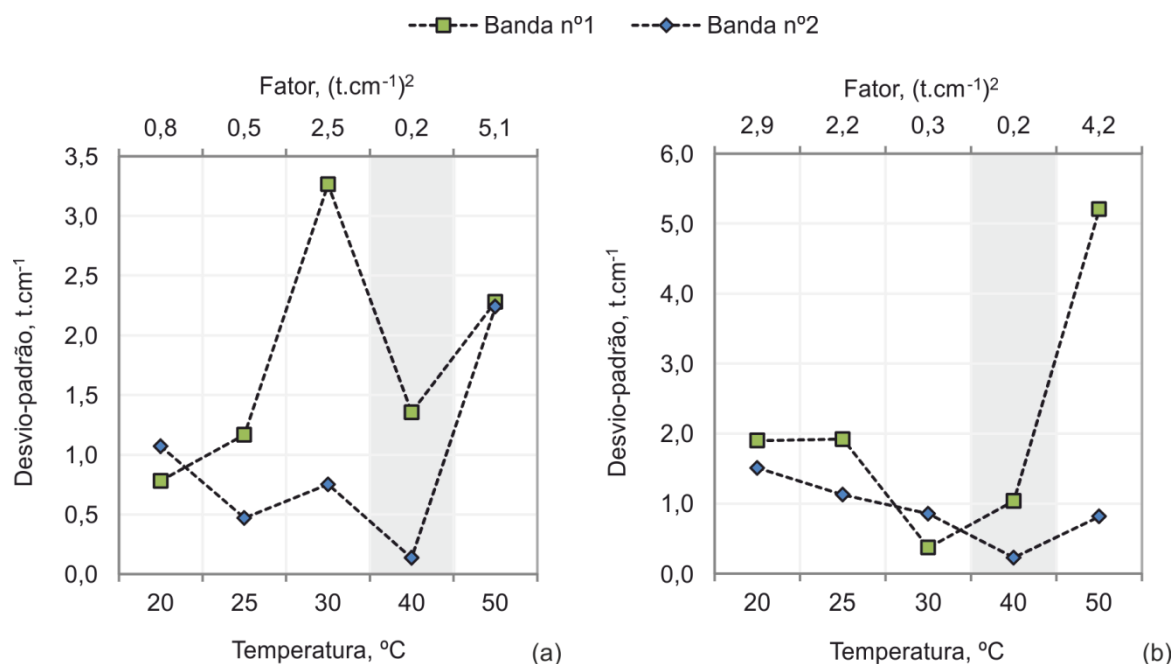
Apesar das conclusões anteriores serem válidas, estas foram retiradas considerando toda a gama de comprimentos de onda disponível, que abrangem um total de 500 valores discretos de comprimentos de onda, não necessariamente relacionados com a propriedade em estudo. É importante verificar se estas conclusões se mantêm na gama pré-definida pela literatura (*vide* capítulo 4.2.1) como sendo os comprimentos de onda associados à ligação R-OH.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 vêm representados os resultados equivalentes aos da legenda da Figura 4.1, mas desta vez para as bandas mencionadas na literatura. Os espectros correspondentes a estas duas bandas podem ser consultados no Anexo I. As áreas das secções do espectro consideradas estão representadas na Figura 4.3, em (a) e (b) para os lotes 3 e 5, respetivamente. Ao contrário das afirmações feitas anteriormente, relativas à Figura 4.1, nesta fase do estudo em que se aprofundam os efeitos da temperatura em duas bandas específicas de comprimentos de onda, não se pode afirmar inequivocamente que o aumento da temperatura implica um aumento da intensidade do espectro. Relativamente aos desvios-padrão observados estes são representados na Figura 4.3.



**Figura 4.2** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Variação da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura (a) Lote 3. (b) Lote 5.





**Figura 4.3** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura (a) Lote 3. (b) Lote 5.

A temperatura de recolha do espectro está relacionada, entre outros possíveis fatores, com a viscosidade da resina, que se revela de extrema importância para o conjunto de amostras em estudo, como já foi referido no capítulo anterior. A viscosidade está, por sua vez, implícita à formação de bolhas de ar dentro da cuvete que perturbam a passagem da radiação e consequentemente a aquisição do espectro.

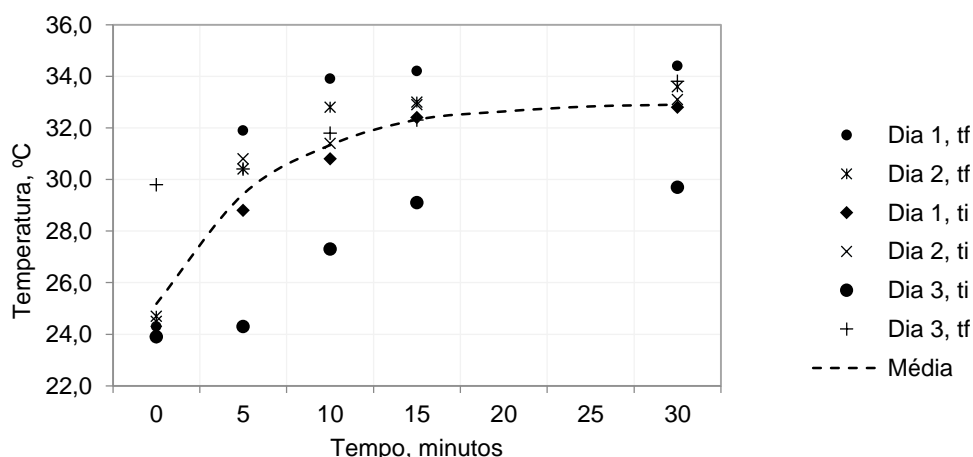
O estudo da variação da temperatura não passa tanto pela definição de uma temperatura constante para recolha do espectro, mas sim pela definição de que gama de temperaturas esteja associada a um menor desvio-padrão dos espectros medidos. O objetivo principal é encontrar condições de temperatura que permitam, simultaneamente, nas duas bandas de comprimento de onda estudadas, a obtenção de desvios menores. Com este fim foi calculado um fator de relação entre os desvios-padrão das duas bandas consideradas. Este fator é mencionado na Figura 4.3 como “Fator”, no eixo horizontal superior. Este parâmetro resulta da multiplicação dos desvios-padrão verificados em cada uma das gamas de comprimentos de onda em estudo, para cada um dos lotes considerados. Um menor fator tem associado a si a temperatura correspondente ao par de menor desvio. Da interpretação dos resultados verifica-se que o conjunto dos desvios-padrão é mínimo quando a recolha do espectro é feita a  $40^{\circ}C$ . Em contrapartida é máximo para  $50^{\circ}C$ .

A utilização de um banho termostaticado a  $40^{\circ}C$  implica um aumento dos custos associados à aplicação de modelos espectroscópicos para quantificação de grupos OH.

Tendo em conta isto, o objetivo é encontrar condições de recolha dos espectros que sejam facilmente exequíveis a nível laboratorial, sem recurso a gastos extra, que conduzam a espectros

associados a desvios-padrão menores. Desta forma os resultados finais de quantificação ficam menos suscetíveis a erros de medição.

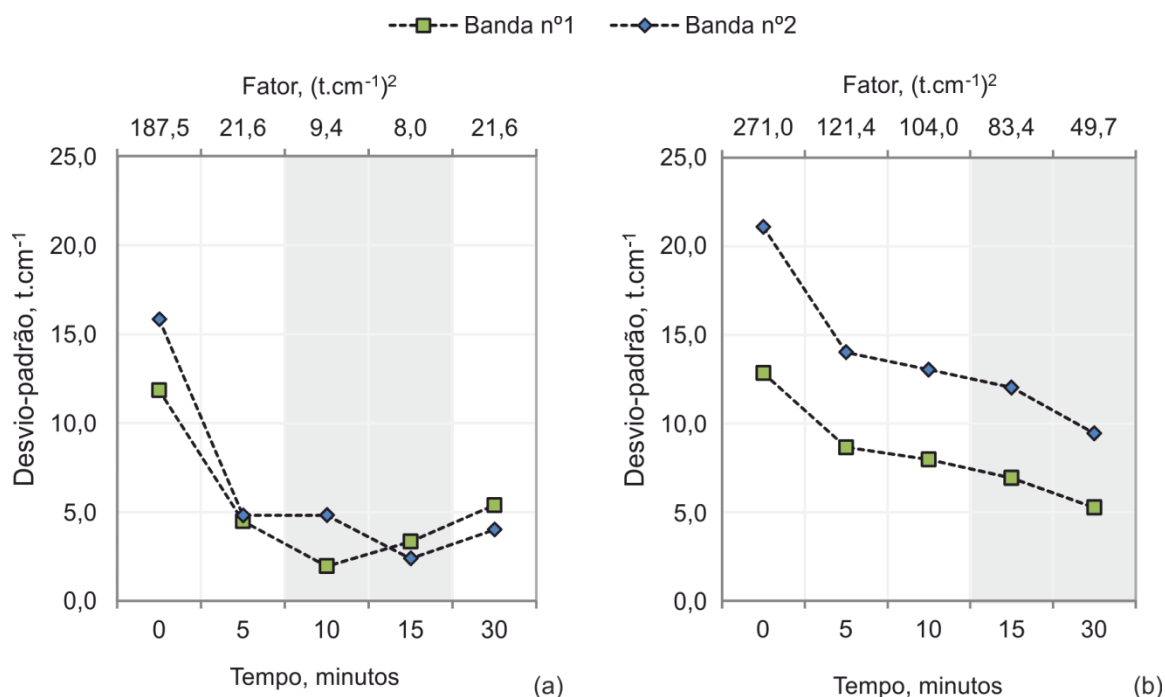
Ainda de acordo com a Figura 4.3, observa-se que o desvio padrão tende a diminuir (à exceção do ponto correspondente à recolha de espectros do lote 3 a 30°C) quando a temperatura aumenta até um máximo de 40°C. Assim sendo, a estratégia adotada passou por fazer a medição dos espectros deixando que a célula estabilizasse a sua temperatura dentro do equipamento alguns minutos, até à temperatura do equipamento. Assim, supõe-se que a temperatura de recolha do espectro seja superior à temperatura ambiente e consequentemente associada a desvios-padrão menores. Para que fosse conhecida a variação da temperatura do equipamento, esta foi monitorizada durante três dias. Mais precisamente, os valores das temperaturas foram obtidos usando uma célula, cheia com resina, colocada dentro do espectrofotômetro. A temperatura foi medida dentro da célula (utilizando uma sonda de temperatura). O procedimento foi repetido duas vezes por dia, durante três dias não consecutivos.



**Figura 4.4** Variação da temperatura do espectrofotômetro NIR. As legendas denominadas por ti e tf indicam que a recolha é feita no início, e no fim, do funcionamento do aparelho, respetivamente.

Os resultados são apresentados na Figura 4.4, onde é possível concluir que no final do dia a temperatura do equipamento tende a adotar valores mais elevados do que no início do funcionamento do equipamento. De acordo com os resultados, a amostra pode atingir um aumento de cerca de 8°C dentro do equipamento, ao fim de cerca de 15 minutos. Depois disso a temperatura tende a estabilizar.

Para além de ter sido monitorizada a temperatura do equipamento nos intervalos de tempo mencionados, foram também recolhidos espectros nas mesmas condições. Os resultados, nomeadamente os desvios-padrão, são apresentados na Figura 4.5. Verifica-se, tendo em conta o conjunto de resultados, que a repetibilidade da medição é assegurada se a recolha do espectro for feita 15 minutos após a introdução da célula na câmara do espectrofotômetro. Já que este intervalo de tempo minimiza os desvios nos dois lotes considerados.



**Figura 4.5** Efeito do tempo de auto aquecimento na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura (a) Lote 3. (b) Lote 5.

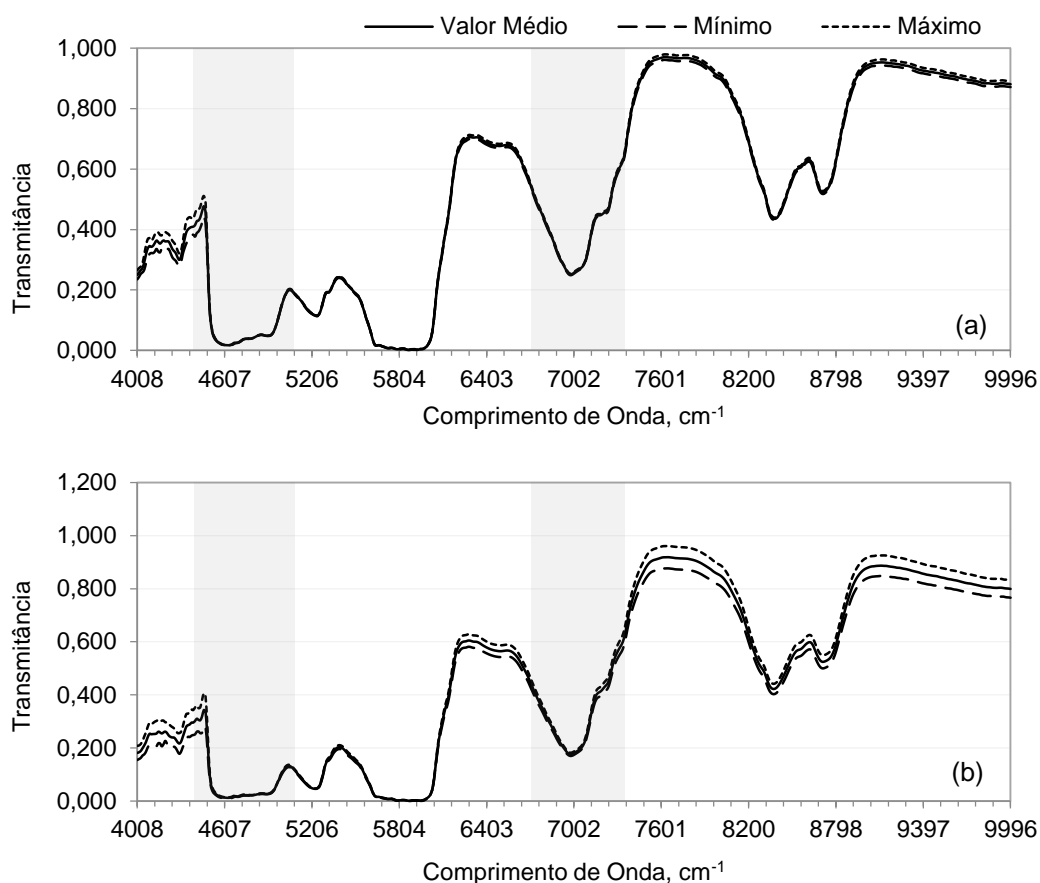
Em suma, admite-se o aumento de temperatura da amostra, dentro do próprio espectrofotómetro, uma alternativa viável ao uso de um banho de água termostaticado a determinadas temperaturas. São seleccionados quinze minutos como tempo ideal de permanência da célula dentro do equipamento antes da medição efetiva, isto porque, pela análise dos resultados, se conclui que estas são as condições que favorecem a recolha dos espectros com menor erro associado.

### Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro

O efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro é de extrema importância, já que, é fundamental garantir que a intensidade do espectro não depende da zona do recipiente da qual é retirada a amostra. As elevadas viscosidades das resinas utilizadas podem conduzir a uma fraca homogeneidade das medições efetuadas. O objetivo principal deste estudo é encontrar a relação entre a viscosidade e a possível heterogeneidade da amostra. A falta de homogeneidade pode comprometer a correspondência entre os resultados obtidos por métodos espectroscópicos e o método *standard*. Isto porque, o método espectroscópico, por ser um método que requer uma menor quantidade de amostra (cerca de 8 vezes menos que o método *standard*), é um método mais sensível a possíveis variações na composição dos compostos.

Foram recolhidos um total de doze espectros, sendo que isto equivale a três repetições para cada uma das quatro condições consideradas (vide página 31). Os resultados são apresentados na

Figura 4.6. São representadas três curvas: a curva de valor médio, equivalente à média da intensidade de todos os espectros recolhidos, e as curvas de máximo e mínimo, que equivalem ao valor médio e têm ainda em consideração o desvio-padrão de todas as medições.

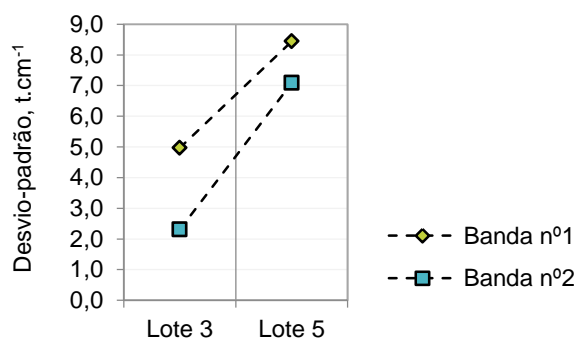


**Figura 4.6** Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro. (a) Lote 3 (4008-9996  $\text{cm}^{-1}$ ).  $A_{\text{ValorMédio}}=3150,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=3187,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=3112,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=37,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=1405,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ . (b) Lote 5 (4008-9996  $\text{cm}^{-1}$ ).  $A_{\text{ValorMédio}}=2812,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=2945,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=2680,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=132,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=17510,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

Os resultados apontam para que a heterogeneidade da amostra esteja realmente relacionada com a viscosidade da amostra. Isto porque o desvio-padrão calculado para o lote 5 é cerca de 3 vezes superior ao desvio-padrão do lote 3, tal como a viscosidade. No entanto é visível o facto de esta variável ser mais problemática em alguns pontos do espectro. Isto porque, pensar de para alguns comprimentos de onda se conseguirem distinguir as linhas relativas à máxima e à mínima intensidade existem outros pontos do espectro onde estas linhas se sobrepõem.

Por este motivo, e porque o ponto de interesse é uma gama mais estreita de comprimentos de onda, descrita no capítulo 4.2.1, os resultados são focados nessa gama específica a partir deste ponto. Na Figura 4.7 são apresentados os resultados obtidos, nomeadamente para o desvio-padrão

dos espectros recolhidos, para as duas bandas de interesse. Os espectros correspondentes a estas duas bandas podem ser consultados no Anexo II.



**Figura 4.7** Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro. Variação do desvio-padrão da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura.

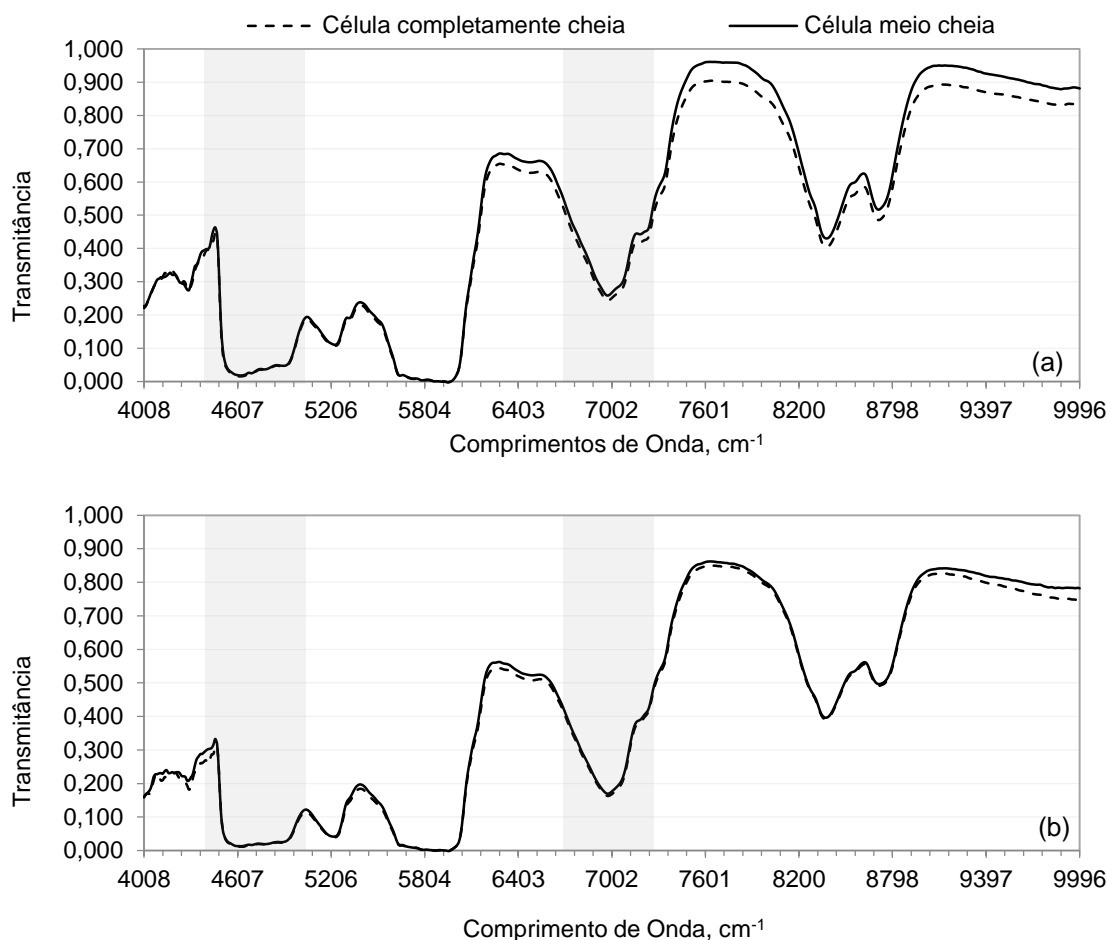
Em concordância com as conclusões anteriores, verifica-se que a ordem de grandeza dos desvios-padrão é superior para o lote 5. No entanto considera-se que para a gama de comprimentos de onda de interesse os desvios à média ( $\mu < 9$ ) não são significativos ao ponto de por em causa qualquer resultado. Os lotes utilizados neste estudo são de viscosidade intermédia, considerando o conjunto de amostras disponível, mas estes valores de viscosidade são muito superiores ao limite *standard*. Por este motivo, admite-se que, se para este lote não se verificaram alterações de composição relevantes, para lotes com viscosidades *standard* esta hipótese também não se confirma.

Apesar de não ser significativa na realidade há alguma heterogeneidade que pode estar associada a fenómenos de deposição de compostos mais densos no fundo do frasco. A principal conclusão deste estudo é que a possível heterogeneidade das amostras sujeitas à aquisição dos respetivos espectros NIR não tem influência significativa na recolha do espectro.

### Efeito do nível da célula na recolha do espectro

O estudo acerca da possível influência do nível de amostra dentro da célula faz-se considerando dois tipos de espectros: espectros recolhidos com a célula completamente cheia e espectros recolhidos com a célula cheia até meia altura. É importante mencionar que a própria célula tem indicação de qual o nível de amostra que deve ser usado. No entanto, este é um erro humano que pode acontecer no quotidiano laboratorial e por isso é importante saber que implicações pode ter.

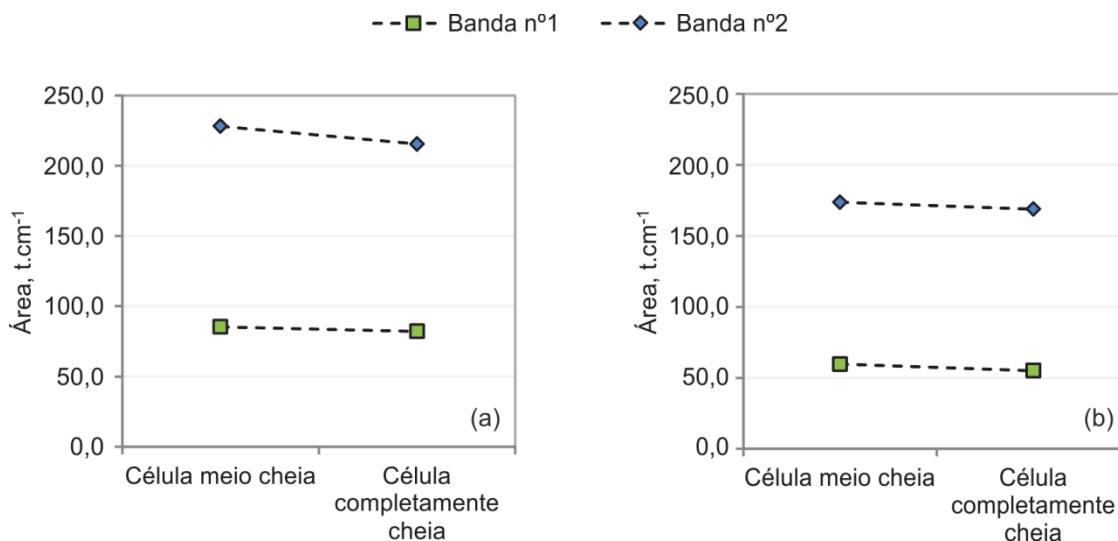
Os resultados estão apresentados na Figura 4.8. Os espectros correspondentes a estas duas bandas podem ser consultados no Anexo III. Por análise da figura pode concluir-se essencialmente que existe sensibilidade a esta variável. Esta sensibilidade é, no entanto, mais notável na Figura 4.8. (a), correspondente ao lote 3.



**Figura 4.8** Efeito do nível da célula na recolha do espectro. **(a) Lote 3**, (4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ ).  $A_{MC}=3110,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=2940,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=2,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=5,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ . **(b) Lote 5**. (4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ ).  $A_{MC}=2657,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=2,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=6,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=2591,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=4,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=18,83 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

Como descrito nos estudos anteriores, mais importante que a análise do espectro completo é a análise das bandas de comprimentos de onda que servem de base ao estudo de quantificação de grupos OH. Assim sendo, são apresentados na Figura 4.9 os valores das áreas dos espectros, relativas tanto à banda nº1 como à banda nº2.

Dos resultados pode concluir-se que, no caso de o espectro ser recolhido com a célula com um nível inferior ao mínimo (célula meio cheia), a intensidade é ligeiramente superior à obtida no caso de a quantidade ser a indicada na própria célula (célula completamente cheia), para ambos os lotes em estudo. O facto de a intensidade ser, inequivocamente, maior para determinadas condições de enchimento da célula, tem implicações na quantificação da propriedade em causa. Por este motivo deve sempre certificar-se o enchimento completo da célula durante a medição dos espectros, de forma a minimizar o erro associado à quantificação das propriedades.

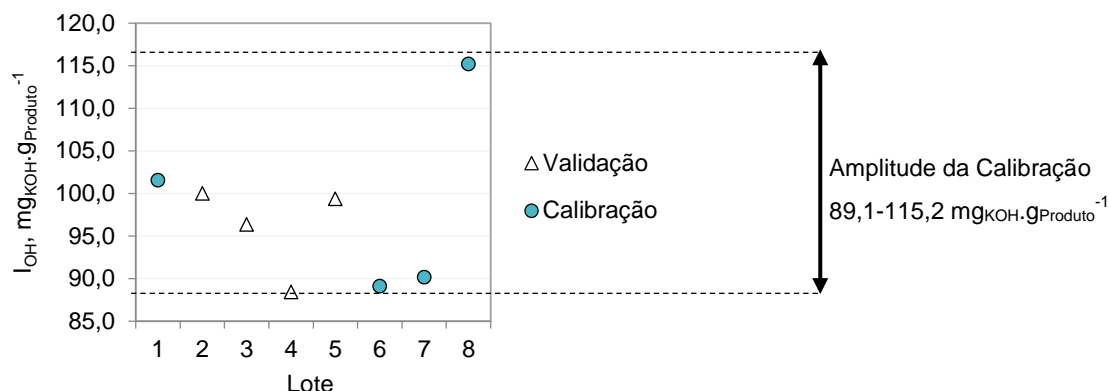


**Figura 4.9** Efeito do nível da célula na recolha do espectro. Variação da área do espectro para as bandas mencionadas na literatura. (a) Lote 3. (b) Lote 5

#### 4.2.3. Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para a Resina A

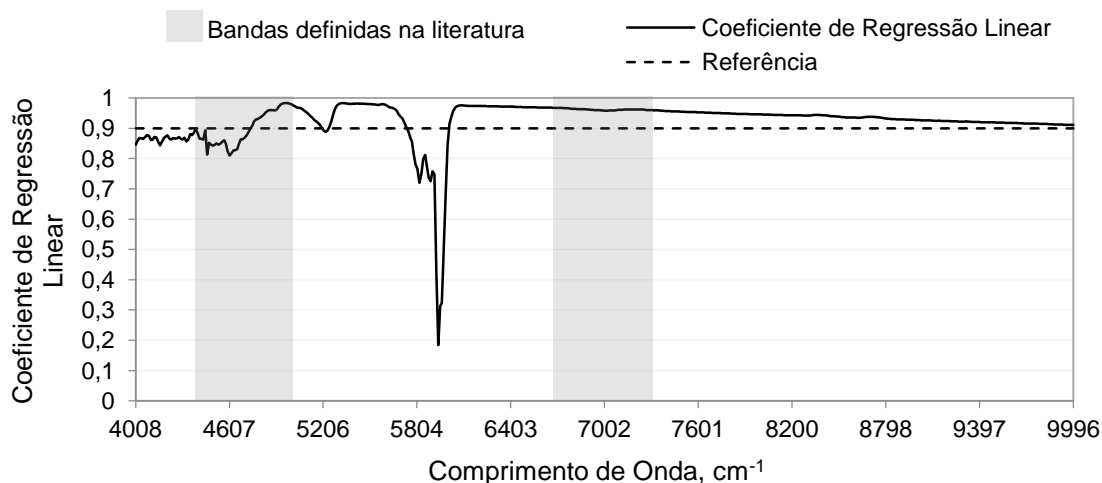
De acordo com a metodologia referida no capítulo 3, para construção do modelo de quantificação espectroscópico é necessário a definição de dois tipos de conjuntos de informação: conjunto de calibração, cuja informação é efetivamente utilizada para construir a reta de calibração, e o conjunto de validação, que é uma medida interna do *software* para aprovar ou recusar o modelo construído. A seleção deve ser aleatória, mas, sempre que possível, a seleção do conjunto de calibração deve ser sempre feita de modo a que sejam incluídos neste conjunto, os espectros correspondentes ao maior e ao menor valor da propriedade em questão. Assim assegura-se que a amplitude da calibração é a maior possível, tendo em conta a informação disponível. Para esta resina em particular, foram seccionados os conjuntos representados na Figura 4.10. Destaca-se mais uma vez a enorme variabilidade do conjunto de amostras da resina A implicadas neste estudo.

Depois de definidos os dois conjuntos descritos anteriormente é necessário definir que comprimentos de onda são usados para a calibração do equipamento, no caso deste produto específico. Apesar das indicações da literatura, mencionadas em 4.2.1, é necessária uma análise da informação relativa a este produto, para que a gama de comprimentos de onda possa ser ajustada. A determinação de quais os comprimentos de onda que devem ser selecionados para a calibração tem em conta o valor do coeficiente de regressão linear, entre a intensidade do espectro e o valor da propriedade, neste caso o  $I_{OH}$ . O que se pretende é que uma maior transmitância seja associada a um menor  $I_{OH}$ .



**Figura 4.10** Resina A, Seleção dos conjuntos de calibração (C-Set) e validação (V-Set).

Esta análise pode ser feita recorrendo diretamente ao *software* que acompanha o equipamento, já que este tipo de *software* de análise multivariável é capaz de definir quais os comprimentos de onda com maior relevância. Na Figura 4.11 vêm representados, em função do comprimento de onda, os coeficientes de regressão linear associados à calibração. Tendo em conta isto, devem ser selecionados os comprimentos de onda em que o valor absoluto do comprimento de onda se aproxima de 1. Como especificado no capítulo 3, onde é descrita a metodologia de interpretação das funções matemáticas associadas ao modelo, é tido como limite inferior aceitável para o coeficiente de regressão linear o valor de 0,9. Este valor é assinalado na Figura 4.11, como referência. No entanto, dependendo dos casos, o limite pode ser ajustado. Ainda na mesma figura, a informação anterior é cruzada com a informação referida na norma ISO 15063:2011 [24], assinaladas por zonas a cinzento.



**Figura 4.11** Resina A, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado.



Tendo em conta os resultados apresentados na Figura 4.11, verifica-se que existe uma relação linear considerável para todos os comprimentos de onda com fundamento para a quantificação pretendida. Apesar de alguns serem inferiores à referência serão considerados. Assim sendo, são considerados os conjuntos definidos (Figura 4.10) em todos os comprimentos de onda definidos pela literatura para a construção da reta de calibração.

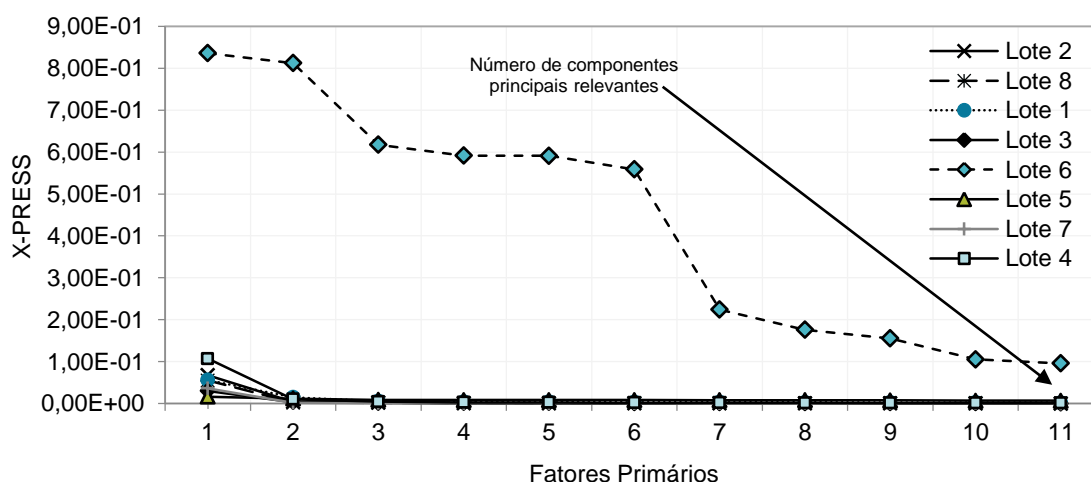
Em suma, os *inputs* do modelo, de quantificação de grupos OH para a resina A, são especificados na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** Resina A, *Inputs* do modelo espectroscópico.

Propriedade	$I_{OH}$
Método de Cálculo	PLS
Lotes C-Set	1, 6, 7 e 8.
Lotes V-Set	2, 3, 4 e 5
Comprimentos de Onda	4344 – 5004, 6660 - 7248 $\text{cm}^{-1}$
Amplitude da calibração	89,1-115,2 $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$

A calibração de modelos quantitativos de espectroscopia NIR envolve a análise de funções estatísticas e parâmetros quimiométricos, associados ao conjunto de espectros em estudo. Depois de aplicado o método de cálculo é preciso especificar dois tipos de informação:

– **Fatores primários:** Na Figura 4.12 está representada a função X-PRESS, associada à seleção dos fatores primários, muitas vezes denominados por componentes principais. Como se pode confirmar pela Figura, não é possível a redução do número de componentes principais primários precisamente porque todos os componentes contêm informação relevante.



**Figura 4.12** Resina A, X-PRESS. Os pontos representados são a média de três espectros recolhidos para cada um dos lotes.

– **Fatores secundários:** A seleção do número de fatores secundários está associada à otimização de determinados parâmetros estatísticos, dispostos na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** Resina A, Parâmetros estatísticos

Fatores Secundários	V-Set Bias	V-Set SEP	C-Set SEE	Q-Value	Consist.	V-Set R	C-Set R
1	-5,5	6,9	3,5	0,03	51,4	0,3861	0,9301
2	-3,1	5,7	2,2	0,04	38,2	0,5329	0,9738
3	-0,1	15,7	0,9	0,02	5,4	0,5601	0,9961
4	0,3	17,5	0,7	0,02	3,7	0,5527	0,9977
5	0,3	17,5	0,5	0,02	2,7	0,5534	0,9988
6	-0,6	15,5	0,2	0,02	1,5	0,5551	0,9997
7	-2,7	12,0	0,2	0,02	1,2	0,5598	0,9999
8	-3,3	10,9	0,1	0,03	1,0	0,5618	0,9999
9	-3,2	11,0	0,1	0,03	1,0	0,5619	0,9999
10	-4,4	9,1	0,0	0,03	0,5	0,5595	1,0000
11	-5,1	8,5	0,0	0,03	0,0	0,5673	1,0000

De acordo com os resultados obtidos, a calibração apresenta parâmetros estatísticos muito aquém do desejado. Para além das consistências muito baixas, é de frisar, principalmente, os baixos coeficientes de regressão linear do conjunto de validação, opostos aos valores obtidos para o conjunto de calibração. Focando a atenção nos coeficientes de regressão linear para o conjunto de validação: a otimização deste fator seria atingida com o uso de 11 fatores secundários, mas em contrapartida, isto levaria a um sobredimensionamento da reta de calibração:  $R_{C-Set}=1$ . Este resultado traduz-se numa reta de calibração ideal porque o ajuste é feito ao nível do ruído do conjunto de amostragens utilizado.

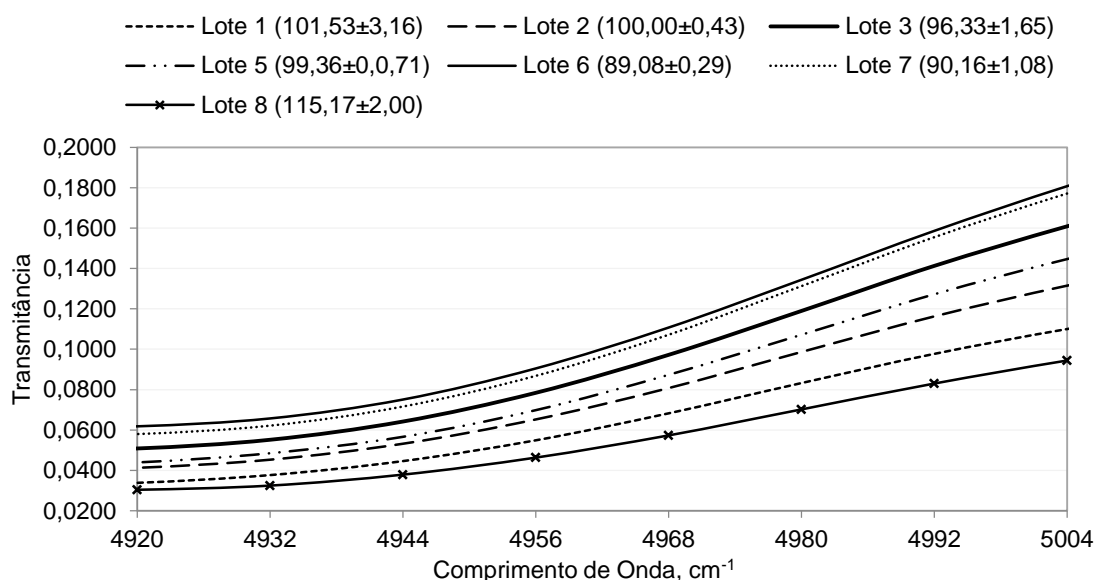
Apesar dos valores obtidos indicarem uma reta de calibração com muito boa correlação linear, todo o conjunto de parâmetros referentes à validação denotam a existência de diferenças muito significativas na informação recolhida. Isto porque o conjunto de validação deveria ser capaz de validar a informação retirada do conjunto de calibração, mas isto na realidade não acontece.

Tendo em conta todos os resultados anteriores, é adotada uma nova metodologia de seleção de comprimentos de onda, descrita adiante. Fica no entanto a nota importante de que nem sempre coeficientes de regressão elevados são característicos de modelos consistentes. Estas conclusões ficam dependentes dos conjuntos de espectros escolhidos.

### Reformulação do modelo de quantificação de grupos OH

Nesta fase a análise do espectro é feita de forma mais detalhada, ou seja, a seleção dos comprimentos de onda é feita por observação direta do conjunto de espectros.

Regra geral, não é possível verificar relação entre os  $I_{OH}$  e a intensidade do espectro, “a olho nu”, para todos os comprimentos de onda mencionados na literatura. Destaca-se no entanto a fração do espectro representada na Figura 4.13. Excluído o lote 4 do restante conjunto, é visível, a partir dos  $4920\text{ cm}^{-1}$ , uma relação entre a intensidade do espectro e os valores de  $I_{OH}$ . Esta relação é mantida mesmo considerando a variabilidade dos espectros em causa.



**Figura 4.13** Resina A,  $4920 - 5004\text{ cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{OH}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 0,9163\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,0005\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 1,0913\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,0063\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 1,3221\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,0027\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 1,1817\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,0058\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 1,5126\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,0067\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 1,4641\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 0,0038\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 0,7789\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 0,0010\text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 0,0000\text{ (t.cm}^{-1})^2$ .

Considerando as conclusões anteriores o modelo espectroscópico de quantificação de  $I_{OH}$  para a resina A é reformulado. É restringida a gama de comprimentos de onda de calibração e ajustado o conjunto de validação. Isto porque o lote 4, que anteriormente fazia parte do conjunto de validação, neste novo modelo não é considerado.

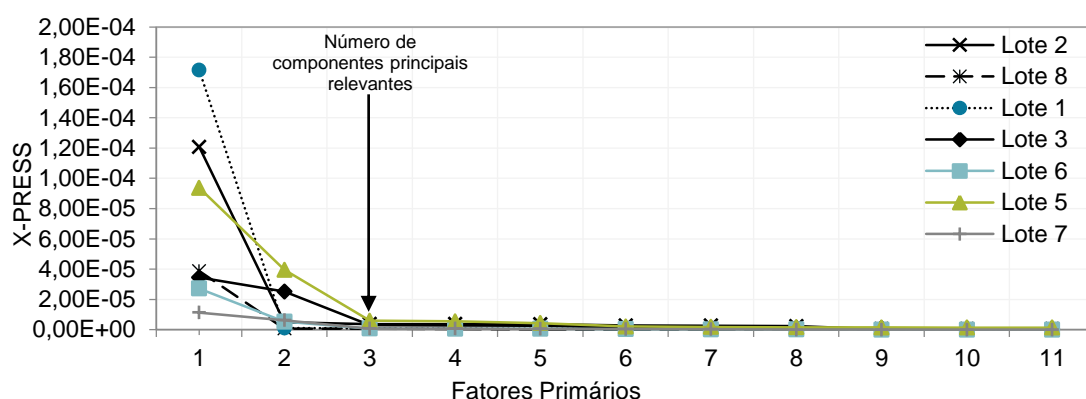
Na Tabela 4.8 são especificadas as alterações ao modelo original.

**Tabela 4.8** Resina A, *Inputs* do modelo espectroscópico (Reformulação)

Propriedade	$I_{OH}$
Método de Cálculo	PLS
Lotes C-Set	1, 6, 7 e 8.
Lotes V-Set	2, 3 e 5
Comprimentos de Onda	$4920 - 5004\text{ cm}^{-1}$
Amplitude da calibração	$89,1 - 115,2\text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$

Assim como descrito para a primeira abordagem, são gerados os fatores estatísticos e de quimiometria como consequência do cálculo, efetuado pelo *software* depois de serem definidos os *inputs* anteriores. Mais uma vez a construção do modelo passa pela seleção de fatores primários e secundários.

– **Fatores primários:** Na Figura 4.14 estão apresentados os valores da função X-PRESS em função do número de componentes principais primários. A seleção dos fatores primários passa pela análise dos valores desta função.



**Figura 4.14** Resina A, X-PRESS (Reformulação). Os pontos representados são a média de três espectros recolhidos para cada um dos lotes

Como é visível na figura anterior, os resultados da função X-PRESS são mais expressivos para os 3 primeiros componentes principais. Assim sendo, são selecionados estes como sendo os componentes principais. Logo neste ponto, é visível uma melhoria dos resultados porque se torna possível a reconstrução do espectro com menos informação.

– **Fatores secundários:** Estes são ponderados de acordo com os resultados de funções estatísticas, como as mencionadas a partir da página 28.

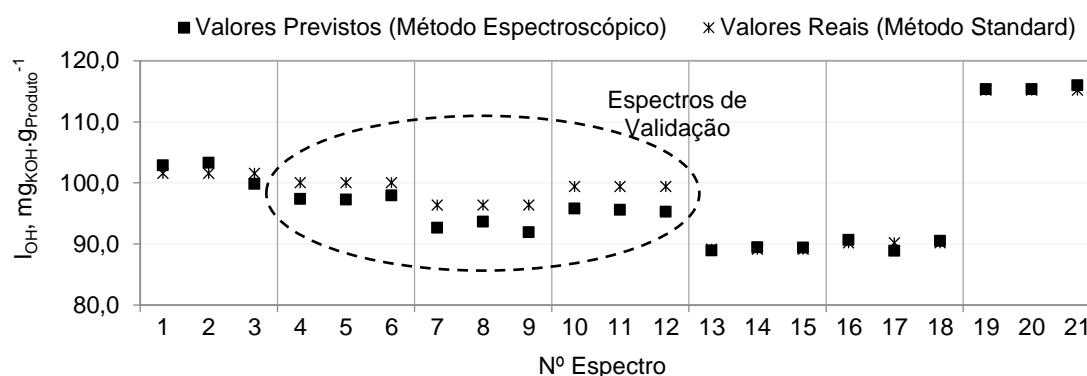
**Tabela 4.9** Resina A, Parâmetros Estatísticos (Reformulação)

Fatores Secundários	V-Set Bias	V-Set SEP	C-Set SEE	Q-Value	Consist.	V-Set R	C-Set R
1	0,7	0,6	3,5	0,49	223,6	0,9664	0,9474
2	5,3	2,3	1,8	0,64	79,1	0,8021	0,9860
3	3,3	0,8	1,0	0,91	125,3	0,9421	0,9960

Como mencionado na página 30, o parâmetro *Bias* é um dos fatores com mais relevância para a calibração, já que representa as diferenças entre os valores reais e os valores previstos.

Apesar disto é preciso ter em conta os resultados como um todo. Toma-se como exemplo os resultados obtidos para o caso da reconstrução do espectro ser feita com apenas um fator primário: O *Bias* dos espectros de validação, *V-Set Bias*, é o menor de todos os outros apresentados. É também importante salientar o facto de se conseguirem bons coeficientes de relação linear. No entanto, por exemplo, a consistência da calibração está muito distante do valor ideal (100). Dito isto, a atenção recai sobre as ultimas duas colunas da Tabela 4.9. Observando cada umas das colunas como um todo, apesar da consistência da calibração ser ligeiramente superior ao limite máximo admissível (110), os restantes parâmetros são favorecidos pelo uso de três componentes principais secundários.

Os valores de  $I_{OH}$  previstos pelo método espectroscópico proposto podem ser comparados com os valores de referência na Figura 4.15. Sendo a validação (e consequentemente o erro cometido na validação) uma medida interna da qualidade do modelo, esta não vai influenciar a quantificação das amostras. Apesar de tudo é preciso garantir que a validação seja eficaz, ou seja, é preciso garantir um modelo consistente (consistência=100) porque esta é uma medida de uniformidade da base de dados utilizada no modelo. Contudo, é dada maior importância ao erro cometido na previsão dos espectros de calibração, que se revela mínimo no caso do modelo atual.



**Figura 4.15** Representação de  $I_{OH}$  previsto, por métodos espectroscópicos, versus  $I_{OH}$  real, quantificado pelo método de referência, para cada um dos espectros recolhidos. Os resultados previstos correspondem ao modelo PLS proposto na reformulação do modelo, com três componentes principais.

#### Validação externa de resultados

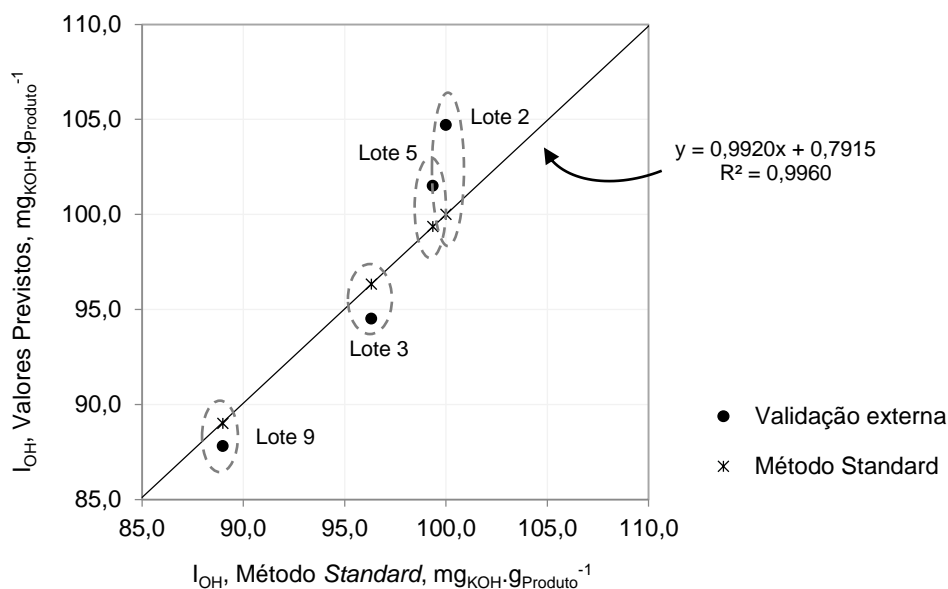
Depois de escolhida a melhor calibração, é importante verificar a validade do modelo por medições externas. Para este efeito foram testadas as amostras de validação, já que os lotes utilizados para calibrar têm naturalmente erros mínimos ou até nulos. Acrescenta-se ao conjunto anterior um lote proveniente da produção da resina A, depois de estabilizada a formulação. Os resultados diretos do modelo são apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** Resina A,  $I_{OH}$ , Comparação de resultados dos métodos *standard* e espectroscópico (teóricos e de validação externa).

Lote	Método Standard $I_{OH}, \text{mg}_{KOH} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$	Método Espectroscópico	
		Teórico	Validação Externa
		$I_{OH}, \text{mg}_{KOH} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$	$I_{OH}, \text{mg}_{KOH} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$
2	100,0 $\pm$ 0,4	100,0 $\pm$ 0,8	104,7 $\pm$ 0,8
3	96,3 $\pm$ 1,7	96,4 $\pm$ 0,8	94,5 $\pm$ 0,8
5	99,4 $\pm$ 0,7	99,4 $\pm$ 0,8	101,5 $\pm$ 0,8
9	89,0 $\pm$ 3,4	89,1 $\pm$ 0,8	87,8 $\pm$ 0,8

Nota: Os desvios mencionados nas colunas dos resultados espectroscópicos (0,8) representam o erro associado ao modelo PLS considerado. Este valor corresponde ao parâmetro estatístico *V-Set SEP*.

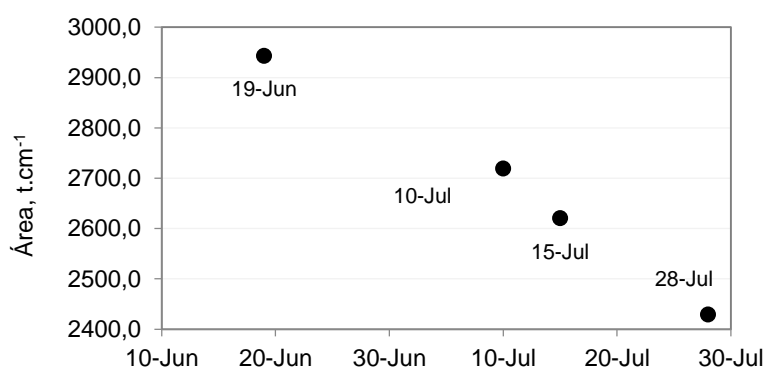
Comparando os resultados da validação externa com os valores que, teoricamente, seriam devolvidos pelo modelo PLS, as diferenças são ligeiramente superiores, principalmente para o lote 2. Excepcionalmente o lote 9 é o que apresenta diferenças menores. Os valores teóricos são os devolvidos pela reta de calibração, como representado na Figura 4.14. Ainda na mesma figura, e em concordância com a afirmação anterior (*vide* Figura 4.16), verifica-se que as diferenças entre os valores do método *standard* e os resultados contidos na reta de calibração têm diferenças mínimas, nem sequer quantificáveis graficamente, já que os pontos são coincidentes.



**Figura 4.16** Representação das medições efetuadas. Os resultados práticos das medições utilizando o modelo selecionado são comparadas com a reta de calibração do mesmo modelo.

As diferenças verificadas podem ser atribuídas à degradação da amostra. A degradação da amostra pode ser verificada por comparação de espectros da mesma resina, recolhidos nas mesmas condições mas em datas diferentes. De acordo com este raciocínio são comparados os espectros usados na validação do modelo (recolhidos à data de criação do modelo), o espectro de validação externa, recolhido cerca de 20 dias depois do primeiro, e outras duas medições efetuadas, a 15 e 28 de julho. As ultimas medições foram feitas 25 e 38 dias depois da primeira, respetivamente. Esta comparação é feita apenas para o lote 5, já que à data da última medição os restantes lotes de validação já não existiam em quantidade suficiente para efetuar qualquer medição.

A partir da Figura 4.17 é visível uma enorme variação da intensidade do espectro num período de tempo que não ultrapassa os 40 dias. Por este motivo, os resultados indicam que os resultados obtidos não estando relacionados com o modelo de quantificação construído, podem estar relacionados com a deterioração da amostra.



**Figura 4.17** Resina A, Variação da área do espectro em função da data de recolha do espectro. Mantidas as condições de recolha dos espectros definidas no final do capítulo 4.2.1.

As diferenças entre os valores de  $I_{OH}$  de validação externa e *standard* do lote 9 são um bom indicativo da robustez e aplicabilidade do modelo para quantificação de grupos OH. Isto porque o modelo foi construído a partir de um conjunto de amostras com uma heterogeneidade muito elevada mas que se revela aplicável à formulação estabilizada da resina A. Note-se no entanto que a medição em causa foi feita por extrapolação ( $87,9 \notin 89,1-115,2$ ). Isto implica uma menor precisão do resultado, mas mesmo assim não deixa de ser considerado, com a salvaguarda de que por si só não é conclusivo.

#### 4.2.4. Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para as Resinas B e C

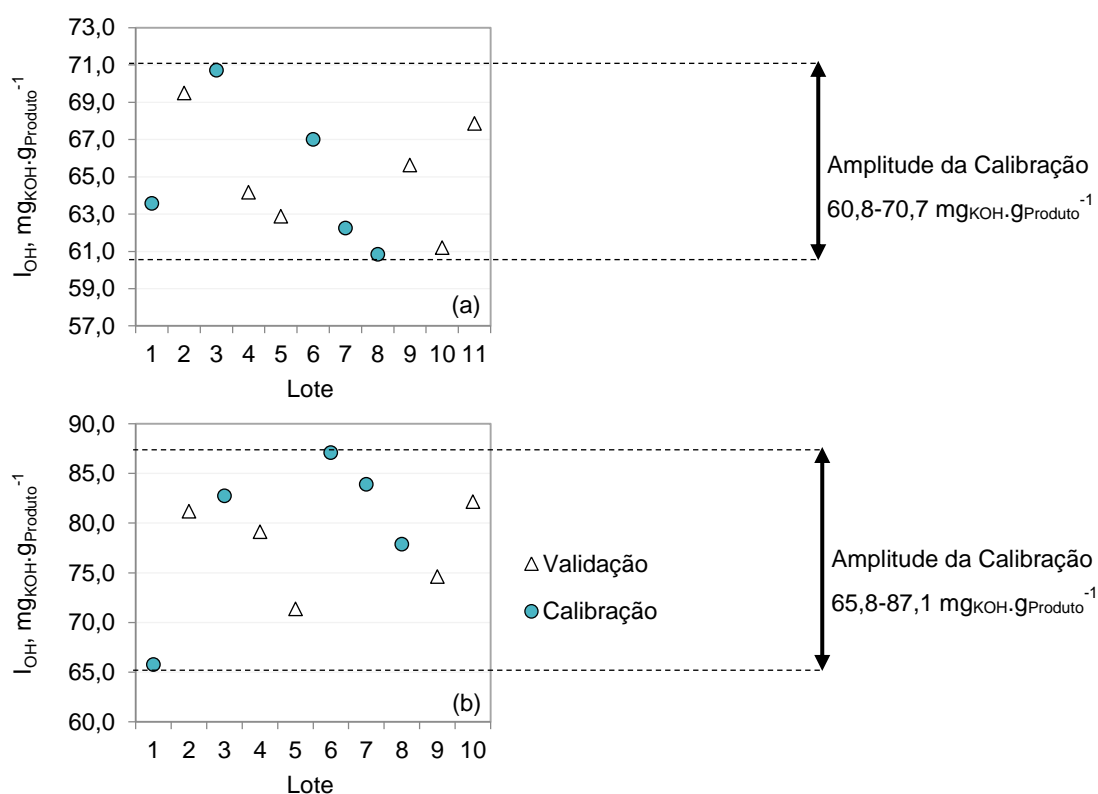
Os espectros completos das resinas B e C,  $4008-9996\text{ cm}^{-1}$ , são apresentados nos Anexos V e VI. Nestes e nos seguintes, são representados os espectros recolhidos para cada um dos lotes disponíveis. Cada uma das curvas representa a média de três espectros medidos. São também aqui

mencionados nas legendas os parâmetros estatísticos, como a média, o desvio-padrão e a variância, sempre relativos às áreas dos espectros.

À semelhança do que foi feito no capítulo anterior, a construção do modelo implica, numa primeira fase, a seleção de:

- Conjuntos de calibração e validação.
- Comprimentos de onda de calibração.

A seleção dos conjuntos de calibração e validação segue os mesmos critérios anteriormente utilizados: deve ser aleatória e ao mesmo tempo garantir a amplitude da calibração. Os conjuntos, respetivos às resinas B e C, são especificados na Figura 4.18.



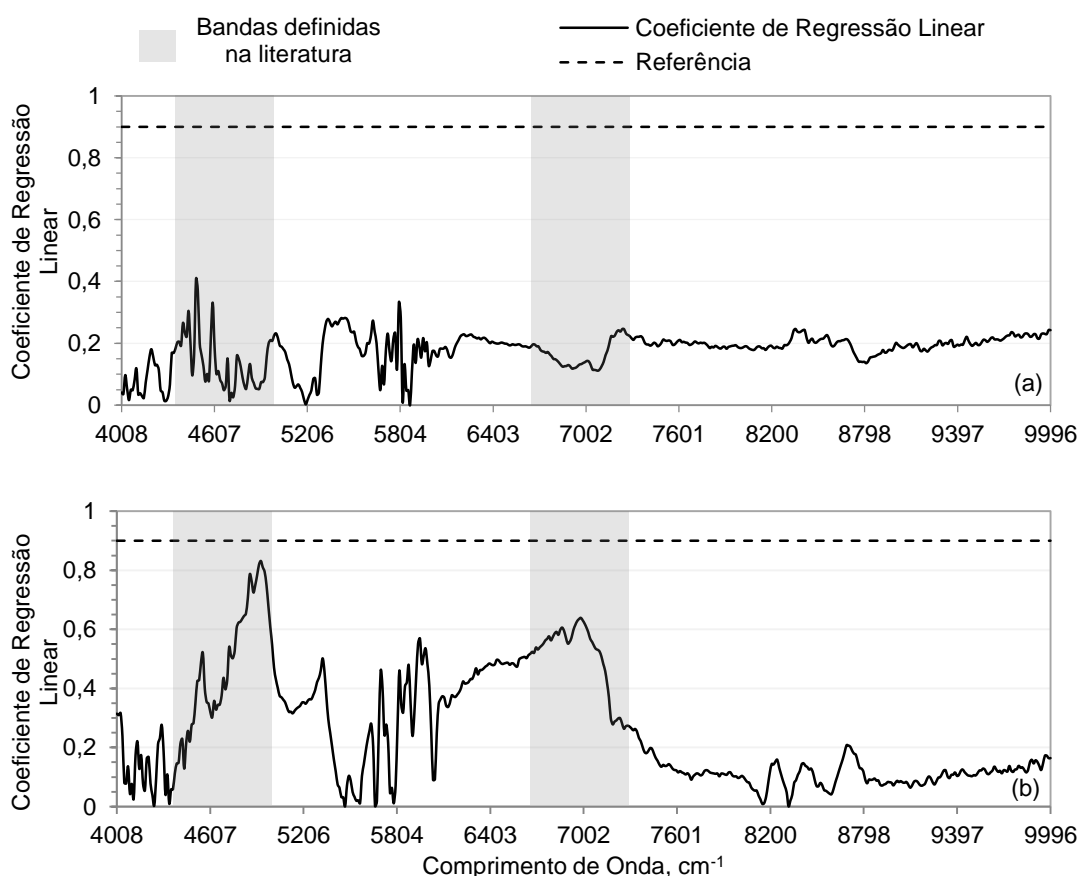
**Figura 4.18** Resina B e C, Seleção dos conjuntos de calibração (C-Set) e validação (V-Set). (a) Conjuntos referentes à Resina B. (b) Conjuntos referentes à Resina C.

Relativamente aos comprimentos de onda, são retiradas conclusões da interpretação da Figura 4.19. Da figura mencionada conclui-se que não existe nenhum comprimento de onda, mesmo para além dos referidos na literatura, que seja indicado para a quantificação da propriedade em causa. Isto porque não existe nenhum ponto em que o coeficiente de regressão linear seja considerado aceitável. A correlação é em todos os pontos inferior a 0,40, para a resina B e 0,85, para a resina C.



Em concordância com isto, como é visível pelas figuras incluídas nos anexos mencionados, a resolução do conjunto de espectros é, em quase toda a gama de comprimentos de onda estudada, muito reduzida. Ainda no mesmo anexo, ambas as bandas referidas pela literatura são representadas nas Figuras V.2 e V.3 para a Resina B, e VI.2 e VI.3 para a C, respetivamente. Apesar da baixa resolução, mais problemática na primeira banda referida, é visível que não existe relação entre a intensidade dos espectros e os  $I_{OH}$ 's.

Tendo em conta os resultados, não foram construídos modelos de calibração para estas duas resinas.



**Figura 4.19** Resinas B e C, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado. (a) Relação para a resina B. (b) Relação para a resina C.

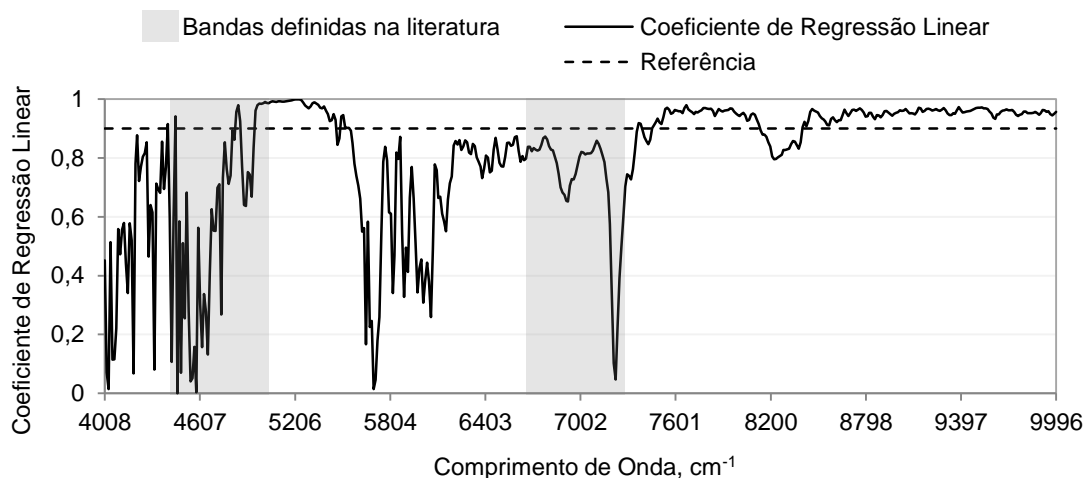
#### 4.2.5. Determinação de Grupos OH, por Espectroscopia NIR, para a Resina D

Um dos fatores que salta à vista, quando se observam os resultados obtidos para a Resina D, é o facto de apenas terem sido quantificados três lotes da resina D. Este é sem dúvida um ponto negativo na criação de um modelo de quantificação de grupos OH, ou de qualquer outra propriedade.

Apesar disto implicar que o modelo desenvolvido seja fruto de um estudo preliminar e sem conclusões definidas, o espectro foi analisado da mesma forma que os restantes.

Neste ponto é importante esclarecer a metodologia de seleção dos lotes de calibração e validação, já que com apenas três lotes não é possível selecionar conjuntos de calibração e validação independentes e consistentes. Assim sendo, são usados os mesmos lotes, tanto para a calibração como para a validação. Apesar disso, mesmo tendo sido selecionados os mesmos lotes, isto não implica que tenham sido selecionadas bases iguais. Por outras palavras, e como já foi referido, para cada lote são recolhidos três espectros. Tendo em conta isto, foram selecionados dois desses espectros para o conjunto de calibração e o espectro restante adicionado ao conjunto de validação. Esta operação foi repetida para os três lotes quantificados.

Relativamente à seleção de comprimentos de onda, mais uma vez, é gerada, a partir do *software* de modelação multivariável (Figura 4.20), a função que relaciona o coeficiente de regressão linear de uma calibração com o, ou os, comprimentos de onda selecionados. Cruzando esta informação com os comprimentos de onda referidos na literatura, é visível a existência de uma relação significativa entre os espectros e a propriedade em causa. Esta relação verifica-se para alguns comprimentos de onda, nomeadamente em alguns correspondentes à primeira banda mencionada na literatura ( $4944\text{-}5004\text{ cm}^{-1}$ ).



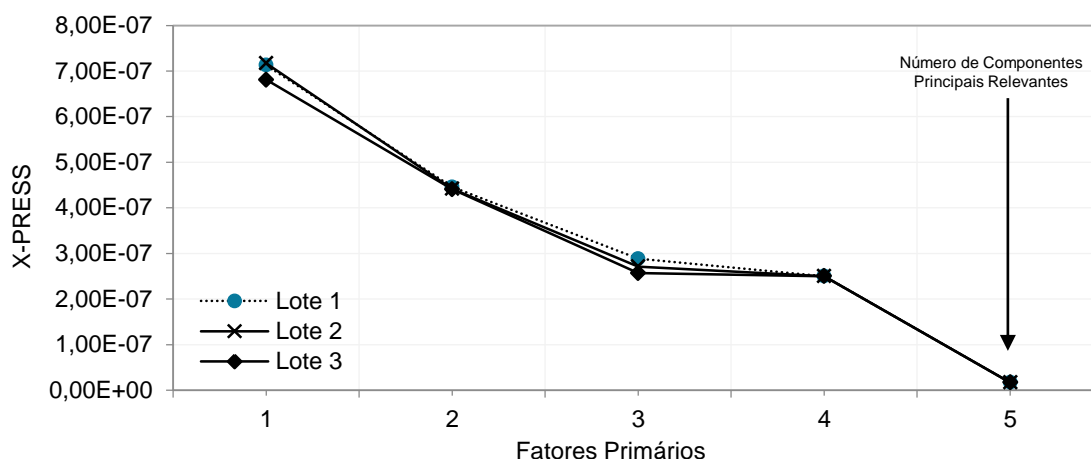
**Figura 4.20** Resina D, Variação do coeficiente de regressão linear de calibração, de acordo com o comprimento de onda selecionado.

Os parâmetros de base do modelo, de quantificação de grupos OH para a resina D, são especificados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** Resina D, *Inputs* do modelo espectroscópico.

Propriedade	$I_{OH}$
Método de Cálculo	PLS
Lotes C-Set	2 Espectros de cada lote
Lotes V-Set	1 Espectro de cada lote
Comprimentos de Onda	4944 - 5004 $\text{cm}^{-1}$
Amplitude da calibração	87,9-100,5 $\text{g}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{Produto}}^{-1}$

Depois de especificados e de feito o cálculo com base na Tabela 4.121, procede-se à selecção de fatores primários e secundários. A seleção do número de **fatores primários** é feita com base na função X-PRESS, representada na Figura 4.21.

**Figura 4.21** Resina D, X-PRESS. Os pontos representados são a média de três espectros recolhidos para cada um dos lotes.

Tendo em conta a figura anterior, é inequívoca a seleção de 5 fatores primários.

Relativamente à escolha do número de **fatores secundários**, destaca-se em primeiro lugar o facto da seleção dos conjuntos de validação e calibração ter especial influência. São obtidos elevados, e consistentes, coeficientes de regressão linear em muito devido ao facto de estar a validar e calibrar um modelo com o mesmo tipo de informação. No entanto, e tendo sempre como base de raciocínio o facto de este ser um estudo preliminar, é preciso interpretar os resultados relativos à seleção de fatores secundários, dispostos na Tabela 4.12. Tendo em conta os resultados é construída a calibração com apenas um fator secundário.

**Tabela 4.12** Resina D, Parâmetros estatísticos. Parâmetros de apoio à seleção do número de componentes principais secundários.

<b>Fatores Secundários</b>	<b>V-Set Bias</b>	<b>V-Set SEP</b>	<b>C-Set SEE</b>	<b>Q-Value</b>	<b>Consist.</b>	<b>V-Set R</b>	<b>C-Set R</b>
<b>1</b>	0,0	2,0	1,0	0,33	73,0	0,9763	0,9832
<b>2</b>	0,1	1,3	0,7	0,37	55,2	0,9797	0,9921
<b>3</b>	0,1	1,1	0,1	0,51	13,3	0,9998	0,9997
<b>4</b>	0,4	1,1	0,1	0,55	8,7	0,9997	0,9999
<b>5</b>	0,4	1,0	0,0	0,37	0,0	0,9950	1,0000

Neste caso específico, não se pode proceder à validação externa dos resultados, como efetuado para a Resina A. Isto porque, neste caso não existem lotes de calibração independentes da validação. Mesmo que testados, os lotes terão erros minimizados já que fazem parte da reta de calibração construída.

### 5. CONCLUSÕES

---

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento e validação de métodos espectroscópicos, nomeadamente, métodos de espectroscopia NIR, capazes de substituir os métodos químicos convencionais, para quantificação de grupos hidróxilo em resinas alquídicas. As resinas alquídicas envolvidas neste estudo tiveram origem na produção da Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram feitos alguns estudos de variabilidade dos espectros como forma de minimizar os erros associados à quantificação, já que esta é a base dos modelos construídos.

A temperatura é referida em algumas fontes bibliográficas como uma variável de elevada influência, e por este motivo foram também estudados, para os produtos em causa, os **efeitos da variação da temperatura** na recolha do espectro.

Dos resultados obtidos concluiu-se que existe realmente uma influência mensurável e que não pode ser desprezada. No caso específico deste estudo, a influência da temperatura não é relacionada com as propriedades do modelo multivariável, mas sim, com a variação da viscosidade da resina. Os resultados indicam de que o aumento da temperatura é vantajoso para a recolha do espectro, na medida em que minimiza o desvio-padrão dos espectros medidos em determinadas condições de temperatura, nomeadamente entre os 25 e os 40°C. A diminuição do desvio-padrão está relacionada com a diminuição da viscosidade da resina, uma variável de extrema importância no conjunto considerado, que torna mais eficiente a passagem da radiação e a saída das bolhas de ar da célula.

A necessidade de recorrer a um banho termostaticado para as medições não é uma hipótese viável porque implica gastos extra e disponibilidade de um banho de água à temperatura pretendida. Foi testada outra hipótese e tendo em conta os resultados conclui-se que uma forma económica de aumento de temperatura da amostra é o auto aquecimento da *cuvette* dentro da câmara do espectrofotómetro, durante cerca de 15 minutos.

Para além da temperatura foram estudados os **efeitos da heterogeneidade da amostra** e os **efeitos no nível de enchimento da célula** na recolha do espectro. No primeiro caso verificou-se uma relação direta da heterogeneidade com a viscosidade: para lotes mais viscosos a variabilidade do espectro é maior, quando considerados vários pontos do recipiente para a recolha da amostra. No entanto, para a gama de comprimentos de onda abordada no estudo e para resinas de viscosidade *standard*, este fator não se revela problemático. Relativamente ao enchimento da célula, deve ser feito até à referência implícita na célula e verificado sempre pelo operador, já que os resultados não são equivalentes para níveis inferiores de enchimento.

Relativamente aos resultados dos **modelos espectroscópicos de quantificação de grupos OH**, foi construído um modelo válido para a resina de maior interesse (Resina A). Esta é a resina de maior interesse, devido à gama de aplicações em que é usada. No entanto é preciso focar que o

modelo construído, devido ao conjunto de amostras disponível, não abrange todo o intervalo de especificação *standard* para o índice de hidróxilos, definido pela empresa. Mais especificamente, a reta de calibração é capaz de quantificar amostras por interpolação entre 89,1 e 115,2 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>Prod.</sub>. Neste intervalo assegura-se que o erro cometido na medição é menor. A quantificação por extrapolação, para valores inferiores ou superiores ao intervalo anterior, aumenta o erro e diminui a precisão da medição. Este facto é mencionado na norma de qualidade ISO 15063:2011. No entanto esta questão pode ser solucionada pela adição de novos espectros que permitam um alargamento da amplitude de calibração.

A construção do modelo teve como principal objetivo a realização de um estudo que validasse, ou não, a aplicação deste tipo de modelos aos produtos pretendidos. Apesar de válido é preciso ter em conta a variabilidade e a dimensão reduzida do conjunto de amostras disponíveis. Na validação externa do modelo foi utilizado um lote da resina A, de formulação estabilizada. Foram obtidos resultados (por extrapolação) com desvios na ordem de grandeza dos resultados do método *standard* (cerca de 1,2 mg<sub>KOH</sub>.g<sub>Produto</sub><sup>-1</sup>). Presume-se que os resultados do modelo sejam extensíveis à resina A, com a formulação estabilizada e sujeita a menor variabilidade. No entanto este facto precisa ser confirmado por uma validação externa exaustiva.

Para a Resina D, do mesmo tipo da resina A, o modelo construído é válido, mas é sem dúvida um modelo ainda em construção. Isto porque, apesar de se ter concluído durante a análise de resultados que existiam comprimentos de onda da região NIR capazes de ser usados na quantificação pretendida, existiam apenas três amostras disponíveis. Este é, sem dúvida, um ponto depreciativo na avaliação deste modelo. O que se propõe é que os resultados sejam confirmados com a adição de mais informação ao modelo.

É importante perceber, por que motivo a aplicação de modelos espectroscópicos não foi conseguida em todas as resinas estudadas. Nomeadamente, para as resinas B e C, não foram encontrados comprimentos de onda com coeficientes de regressão linear aceitáveis para a propriedade de interesse.

A formulação da resina, nomeadamente o tipo de óleo, pode ser uma possível justificação para as conclusões obtidas: o facto das resinas A e D serem caracterizadas por maior quantidade de grupos OH pode traduzir-se em bandas de espectroscopia NIR mais intensas, e por isso mais facilmente identificáveis.

Em suma, considerando as conclusões anteriores, com todas as salvaguardas referidas, os modelos são válidos para a quantificação de grupos OH em resinas alquílicas do tipo A. A substituição do método químico tradicional por métodos físicos de espectroscopia NIR é, sem dúvida, uma vantagem, tanto a nível económico como laboratorial. Este método proporciona resultados 8 vezes mais rápidos e com custos em material que representam 1% do método *standard*.

### 6. TRABALHO FUTURO

---

Uma das contrapartidas ao estudo desenvolvido foi a existência de relativamente poucas amostras disponíveis. Por este motivo, umas das propostas para os estudos seguintes é que a construção dos modelos espectroscópicos seja feita ao longo do tempo. Explicando de outra forma, em vez de basear os modelos num conjunto de amostras armazenadas, a construção da base dados do modelo espectroscópico deverá ser feita ao longo do tempo. Se em determinado dia é recebida no laboratório uma amostra de uma resina de interesse, essa resina deve ser quantificada nesse mesmo dia, por métodos químicos e deve ser recolhido o espectro e armazenado na base de dados. Serve esta sugestão tanto para a quantificação de grupos hidróxilo como para outra propriedade de interesse. Desta forma elimina-se a possibilidade de degradação da amostra e assegura-se que o modelo seja adequado a medições de resinas no estado *standard*.

Não deixando de parte a proposta anterior, propõe-se que sejam considerados os modelos das resinas A e D. A reconstrução dos modelos, ou continuidade da validação externa, impõe-se por motivos ligados à enorme variabilidade do conjunto de amostras, associada à instabilidade da formulação, no caso da resina A, e pela falta de informação no caso da resina D.





### 7. BIBLIOGRAFIA

---

- [1] T. Brock, M. Groteklaes e P. Mischke, *European Coatings Handbook*, Alemanha: Th, Schafer, Hannover, 2000.
- [2] S. Carvalho e L. Garcia, *Química Analítica*, Sintra: Resiquímica, Resinas Químicas, S.A..
- [3] F. N. Jones, "Alkyd Resins," em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2012, pp. 429-446.
- [4] D. Hartmann, Dissertação de mestrado - "Resinas Alquílicas Base Água Emulsionadas por Inversão de Fase," 2011.
- [5] H. Panda, *Alkyd Resins Technology Handbook*, Asia Pacific Business Press, 2010.
- [6] N. Thanamongkollit, Dissertação de mestrado - "Modification of Tung Oil For Bio-Based Coating," University of Akron, 2008.
- [7] Resiquimica - Resinas Químicas, S.A., *Resinas Alquílicas Médias e Curtas*, Sintra: Resiquimica - Resinas Químicas, S.A., 2008.
- [8] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Reino Unido: Rapra Technology Limited, 2005.
- [9] International Standard Organization, *ISO 4629:1996 - Binders for paints and varnishes -- Determination of hydroxyl value -- Titrimetric method*, 1996.
- [10] "Sigma Aldrich,"  
[Online]. Available:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/270970?lang=pt&region=PT>. [Acedido em 18 Maio 2014].
- [11] E. Fernandes, J. Vicente, R. Cruz, M. Nele, É. Nunes, R. Costa-Felix, "A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils," *Polymer Testing*, vol. 33, pp. 16-20, 2014.

- [12] "Sigma Aldrich,"  
[Online]. Available:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/522805?lang=pt&region=PT>. [Acedido em 18 Maio 2014].
- [13] "Sigma Aldrich,"  
[Online]. Available:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/213373?lang=pt&region=PT>. [Acedido em 18 Maio 2014].
- [14] J. Padilha de Paula, P.V. Farago, P.B. Binhara, S.A. Silva, S.F. Zawadzki, "Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters," *Polymer Testing*, pp. 675-678, 2008.
- [15] S. R. K. Chalasani, S. Dewasthale, E. Hablot, X. Shi e D. Graiver, "A Spectroscopic Method for Hydroxyl Value Determination of Polyols," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, pp. 1787-1793, 2013.
- [16] A. T. Ludger Figura, *Food Physics: Physical Properties - Measurement and Applications*, Springer, 2007.
- [17] M. Blanco, I. Villarroya, "NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool," *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, pp. 240-250, 2002.
- [18] G. Small, "Chemometrics and near-infrared spectroscopy: Avoiding the pitfalls," *Trends in Analytical Chemistry*, pp. 1057-1066, 2006.
- [19] C. Zhangn e J. Su, "Application of near infrared spectroscopy to the analysis and fast quality assessment of traditional Chinese medicinal products," *Acta Pharmaceutica Sinica B*, pp. 182-192, 13 Fevereiro 2014.
- [20] S. Kokot, M. Grigg, H. Panayiotou e T. Phuong, "Data Interpretation by some Common Chemometrics Methods," *Electroanalysis*, pp. 1081-1088, 31 Agosto 1998.
- [21] F. Almeida, Dissertação de Mestrado - "Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril," Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2009.

- [22] "Iowa State University - College of Engineering," [Online]. Available: <http://cosmic.mse.iastate.edu/library/pdf/pcainterpretation.pdf>. [Acedido em 20 Setembro 2014].
- [23] R. Tobias, "An Introduction to Partial Least Squares Regression," [Online]. Available: <http://www.ats.ucla.edu/stat/sas/library/pls.pdf>. [Acedido em 18 Agosto 2014].
- [24] International Standard Organization, *ISO 15063:2011 - Plastics - Polyols for use in the production of polyurethanes - Determination of hydroxyl number by NIR spectroscopy*, 2011.
- [25] Buchi NIR Technology, *User Manual Buchi NIRCal Software*, 2002.
- [26] F. Wulfert, W. Kok e A. Smilde, "Influence of Temperature on Vibrational Spectra and Consequences for the Predictive Ability of Multivariate Models," *Process Analysis & Chemometrics*, pp. 1761-1767, 1 Maio 1998.



## ANEXOS

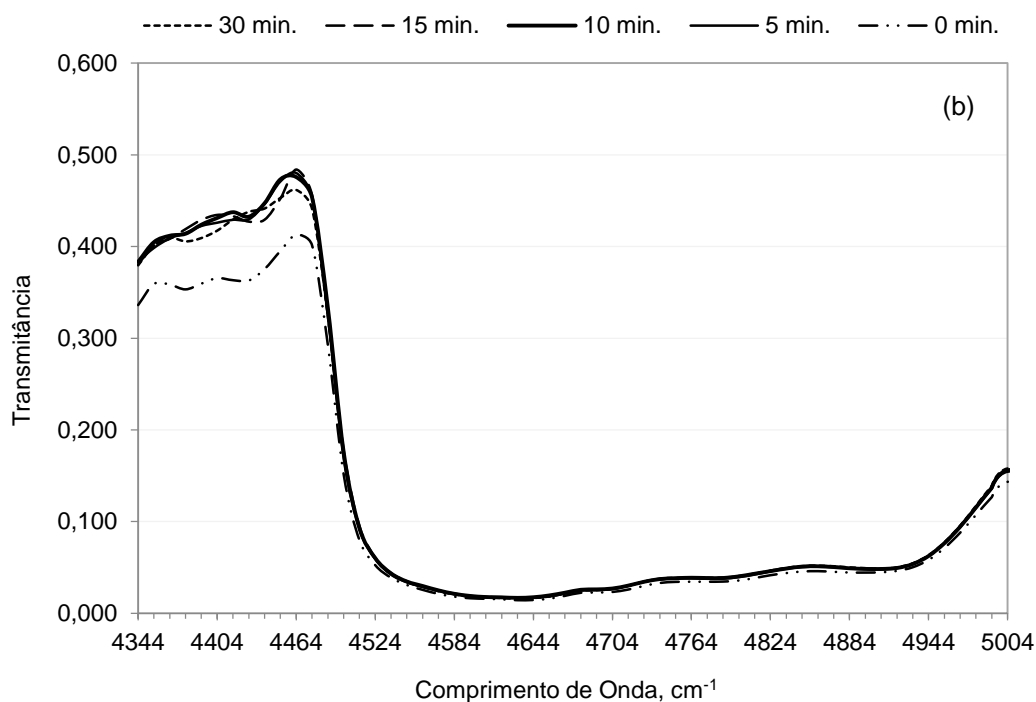
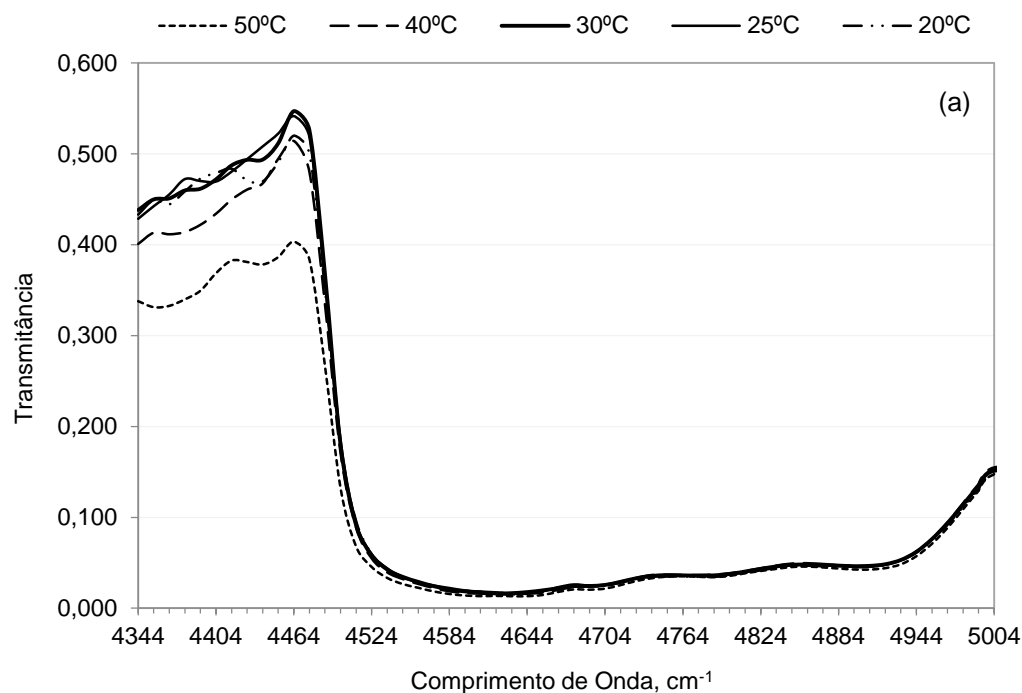


## **ANEXO I** Efeito da temperatura na recolha do espectro

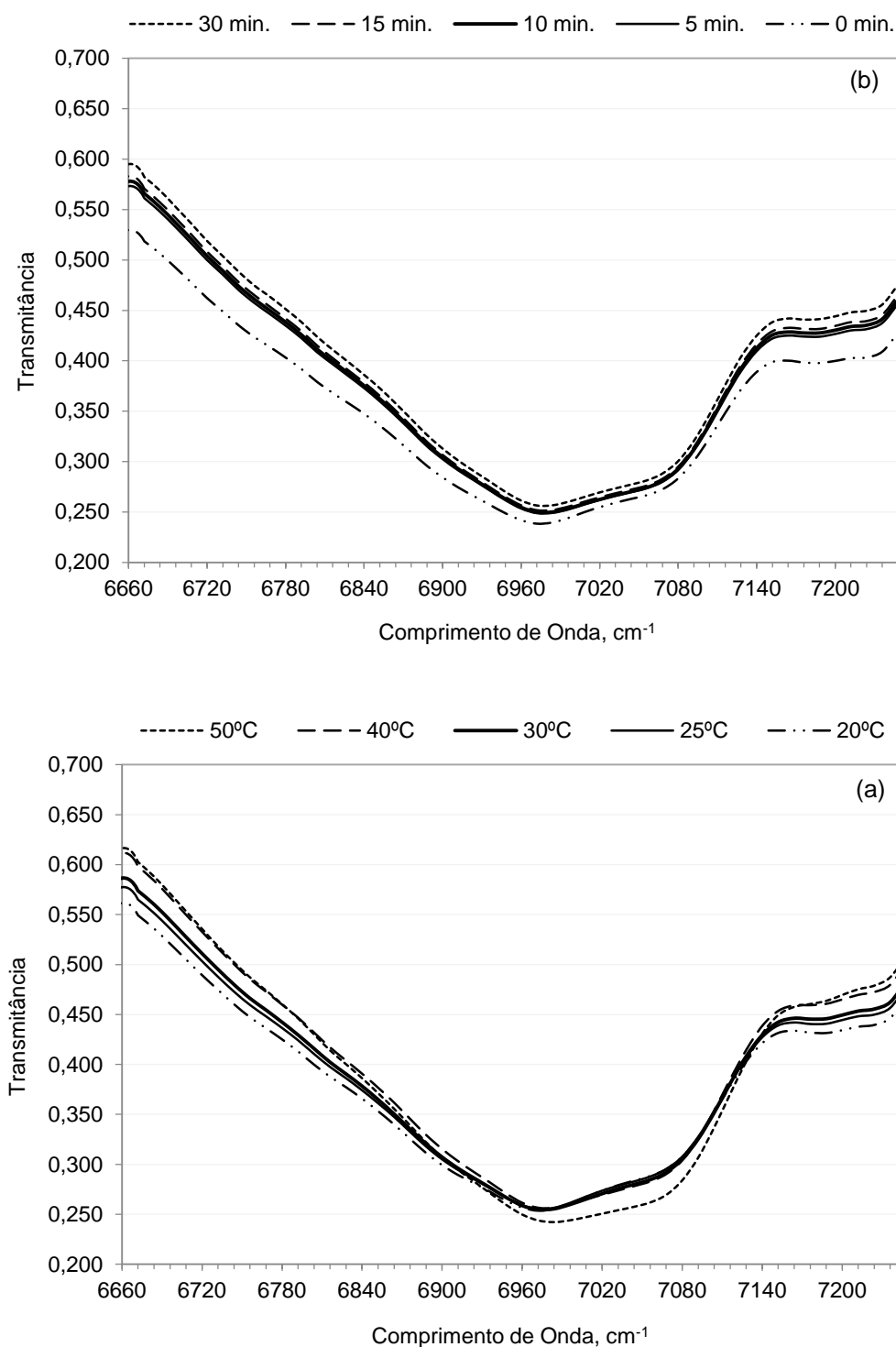
---



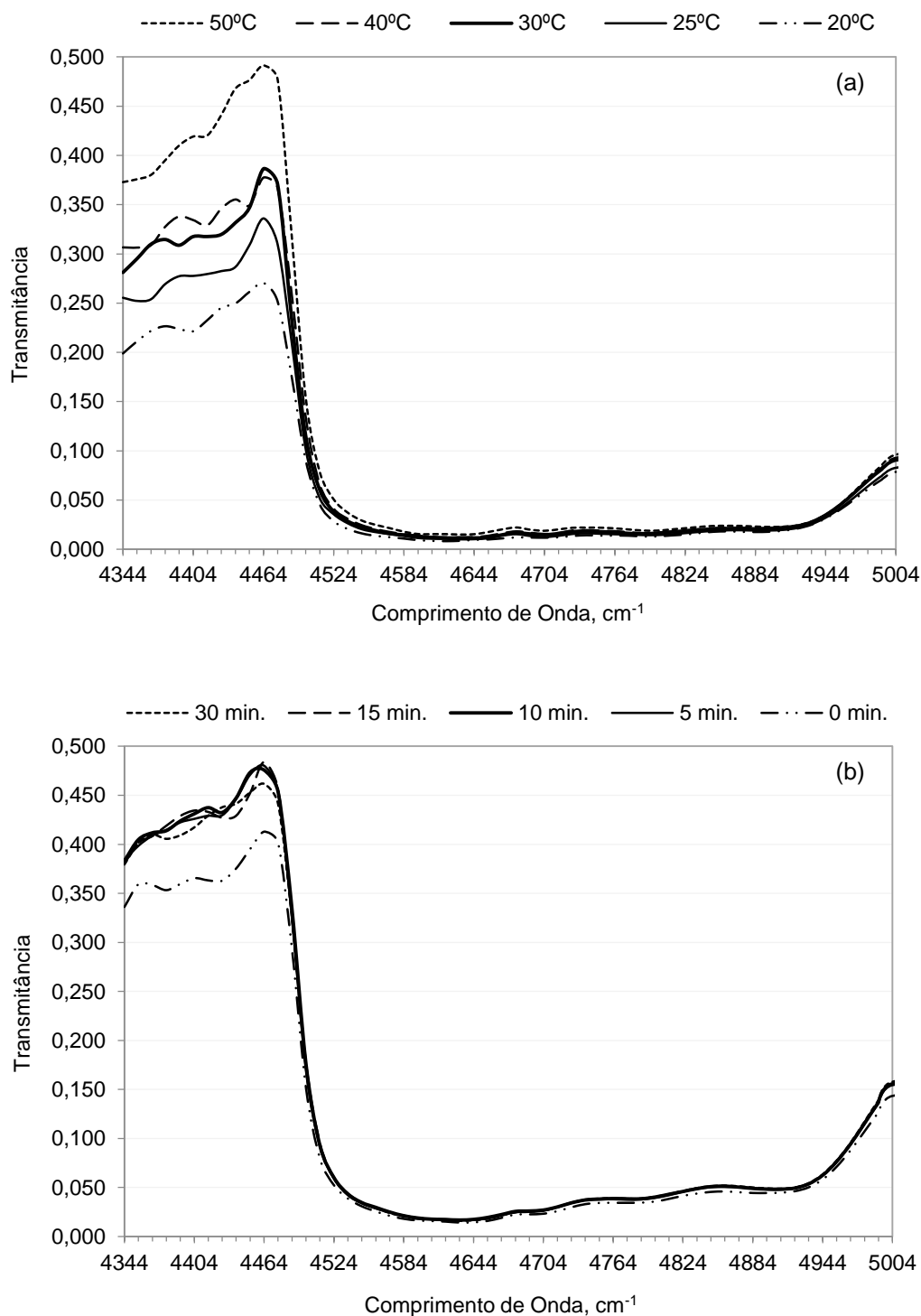




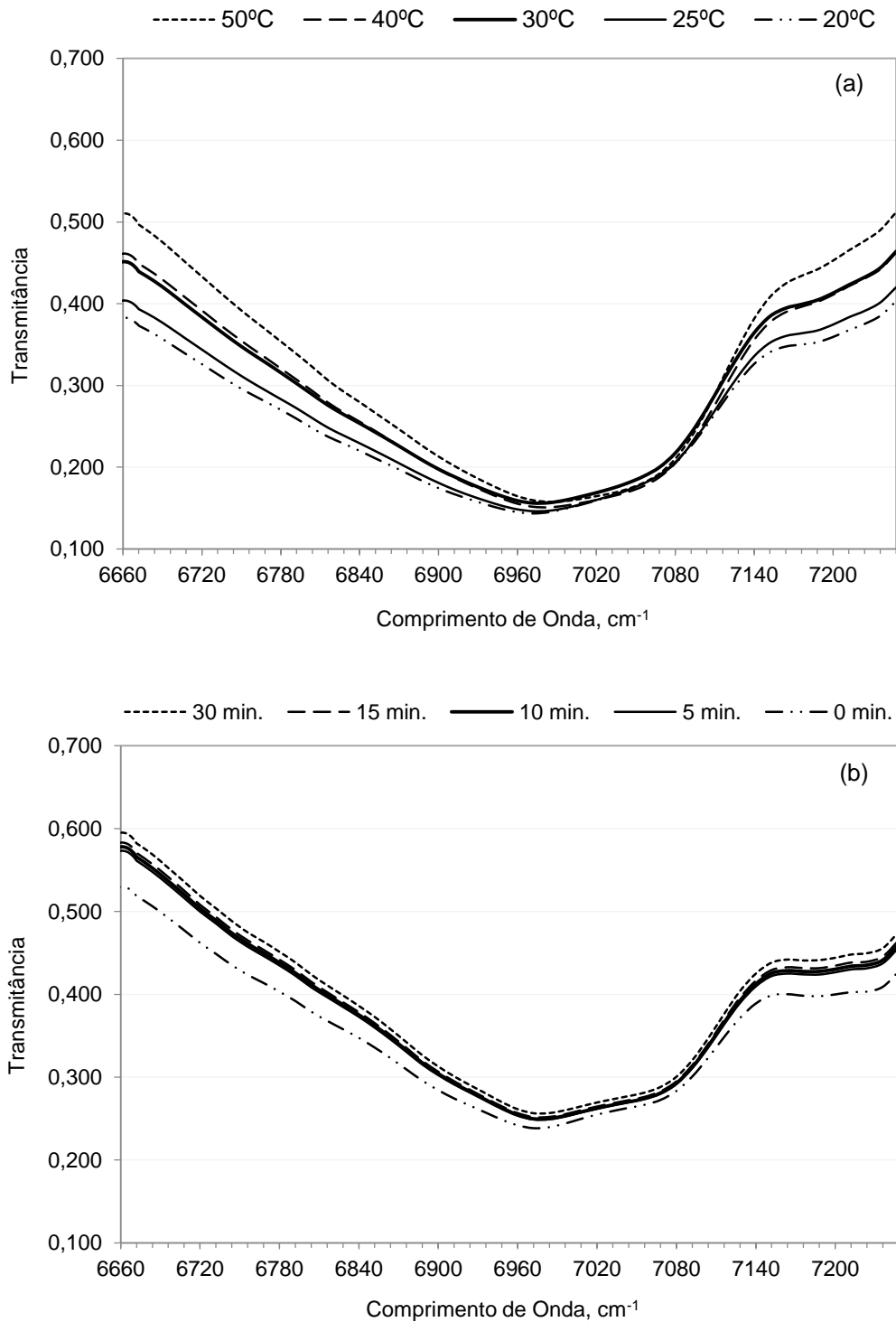
**Figura 1.1** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Lote 3, 4344-5004  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Espectros recolhidos depois de a célula termostatizar em banhos com *set-point* definido.  $A_{20^\circ\text{C}}=93,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^\circ\text{C}}=0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^\circ\text{C}}=0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^\circ\text{C}}=95,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^\circ\text{C}}=1,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^\circ\text{C}}=1,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^\circ\text{C}}=95,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^\circ\text{C}}=3,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^\circ\text{C}}=10,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^\circ\text{C}}=90,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^\circ\text{C}}=1,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^\circ\text{C}}=1,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^\circ\text{C}}=75,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^\circ\text{C}}=2,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^\circ\text{C}}=5,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ . (b) Espectros recolhidos depois de a célula permanecer períodos de tempo definidos (mencionados na legenda) dentro da câmara do espectrofotómetro.  $A_0=77,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_0=11,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_0=140,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_5=88,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_5=4,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_5=20,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{10}=89,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{10}=2,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{10}=3,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{15}=88,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{15}=3,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{15}=11,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30}=87,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30}=5,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30}=29,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura I.2** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Lote 3, 6660-7248  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Espectros recolhidos depois de a célula termostatizar em banhos com *set-point* definido.  $A_{20^\circ\text{C}} = 221,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^\circ\text{C}} = 1,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 1,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^\circ\text{C}} = 225,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^\circ\text{C}} = 0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 0,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^\circ\text{C}} = 226,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^\circ\text{C}} = 0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^\circ\text{C}} = 0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^\circ\text{C}} = 233,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^\circ\text{C}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^\circ\text{C}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^\circ\text{C}} = 229,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^\circ\text{C}} = 2,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^\circ\text{C}} = 5,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ . (b) Espectros recolhidos depois da célula permanecer períodos de tempo definidos (mencionados na legenda) dentro da câmara do espectrofotómetro.  $A_0 = 207,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_0 = 15,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_0 = 250,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_5 = 220,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_5 = 4,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_5 = 23,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{10} = 221,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{10} = 2,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{10} = 23,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{15} = 223,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{15} = 4,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{15} = 5,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30} = 228,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30} = 5,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30} = 16,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura 1.3** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Lote 5, 4344-5004 cm<sup>-1</sup>. (a) Espectros recolhidos depois de a célula termostatizar em banhos com *set-point* definido.  $A_{20^{\circ}\text{C}} = 46,0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^{\circ}\text{C}} = 1,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^{\circ}\text{C}} = 3,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^{\circ}\text{C}} = 54,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^{\circ}\text{C}} = 1,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 3,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^{\circ}\text{C}} = 61,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^{\circ}\text{C}} = 0,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^{\circ}\text{C}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^{\circ}\text{C}} = 64,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^{\circ}\text{C}} = 1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^{\circ}\text{C}} = 1,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^{\circ}\text{C}} = 79,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^{\circ}\text{C}} = 5,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^{\circ}\text{C}} = 27,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ . (b) Espectros recolhidos depois de a célula permanecer períodos de tempo definidos (mencionados na legenda) dentro da câmara do espectrofotómetro.  $A_0 = 64,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_0 = 12,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_0 = 165,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_5 = 66,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_5 = 8,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_5 = 75,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{10} = 67,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{10} = 8,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{10} = 63,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{15} = 68,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{15} = 6,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{15} = 48,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30} = 73,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30} = 5,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30} = 27,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

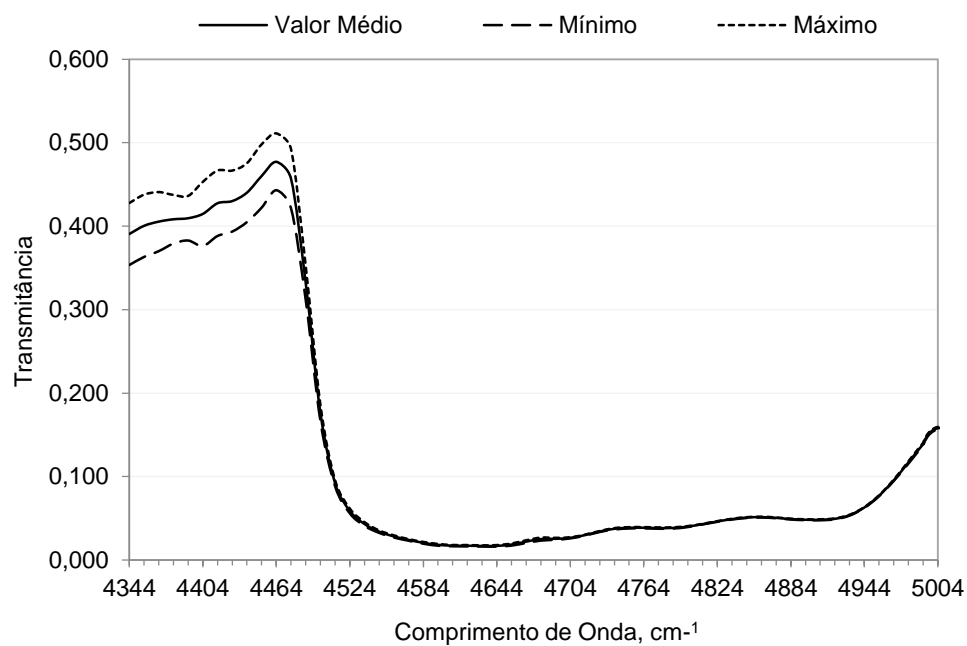


**Figura I.4** Efeito da temperatura na recolha do espectro. Lote 5, 6660-7248 cm<sup>-1</sup>. (a) Espectros recolhidos depois de a célula termostatizar em banhos com *set-point* definido.  $A_{20^{\circ}\text{C}}=149,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{20^{\circ}\text{C}}=1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{20^{\circ}\text{C}}=2,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{25^{\circ}\text{C}}=155,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{25^{\circ}\text{C}}=1,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{25^{\circ}\text{C}}=1,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30^{\circ}\text{C}}=169,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30^{\circ}\text{C}}=0,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30^{\circ}\text{C}}=0,7 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{40^{\circ}\text{C}}=168,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{40^{\circ}\text{C}}=0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{40^{\circ}\text{C}}=0,1 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{50^{\circ}\text{C}}=183,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{50^{\circ}\text{C}}=0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{50^{\circ}\text{C}}=0,7 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ . (b) Espectros recolhidos depois de a célula permanecer períodos de tempo definidos (mencionados na legenda) dentro da câmara do espectrofotómetro.  $A_0=163,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_0=21,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_0=444,9 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_5=166,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_5=14,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_5=196,4 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{10}=167,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{10}=13,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{10}=170,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{15}=169,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{15}=12,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{15}=144,7 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{30}=174,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{30}=9,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{30}=89,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .

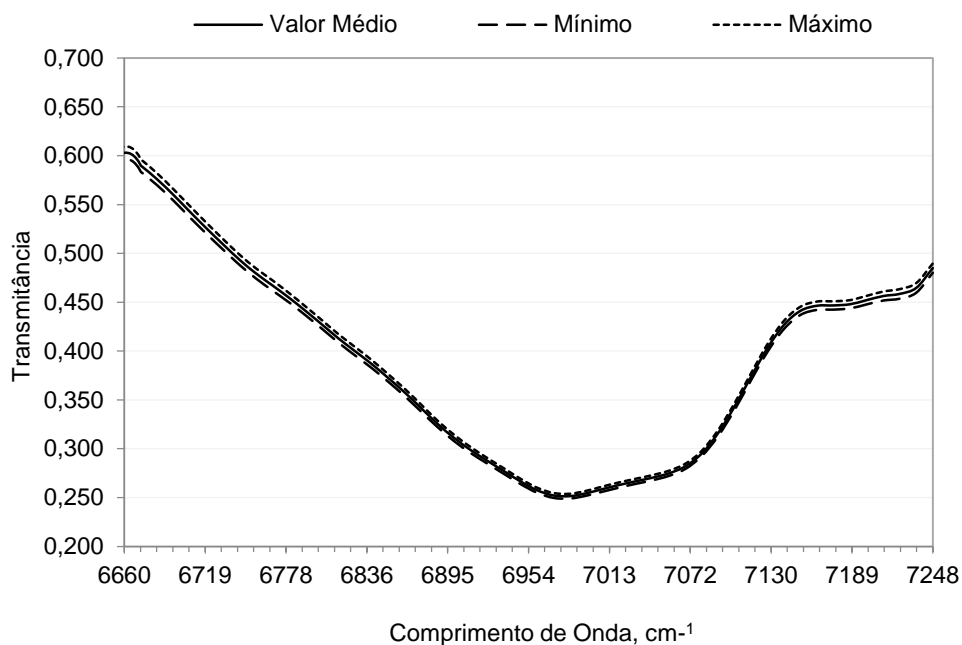
## **ANEXO II** Efeito da heterogeneidade da amostra na recolha do espectro

---

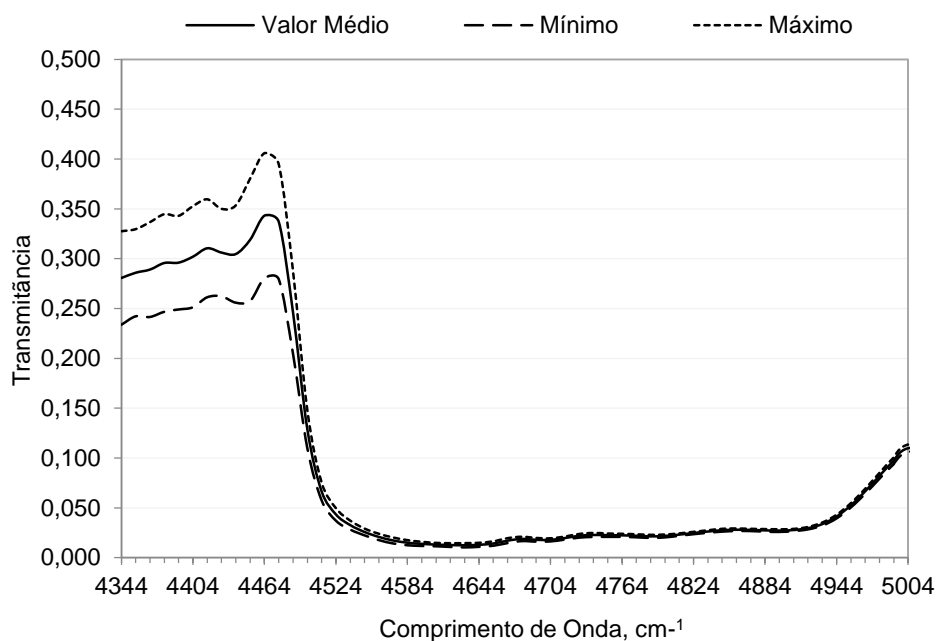




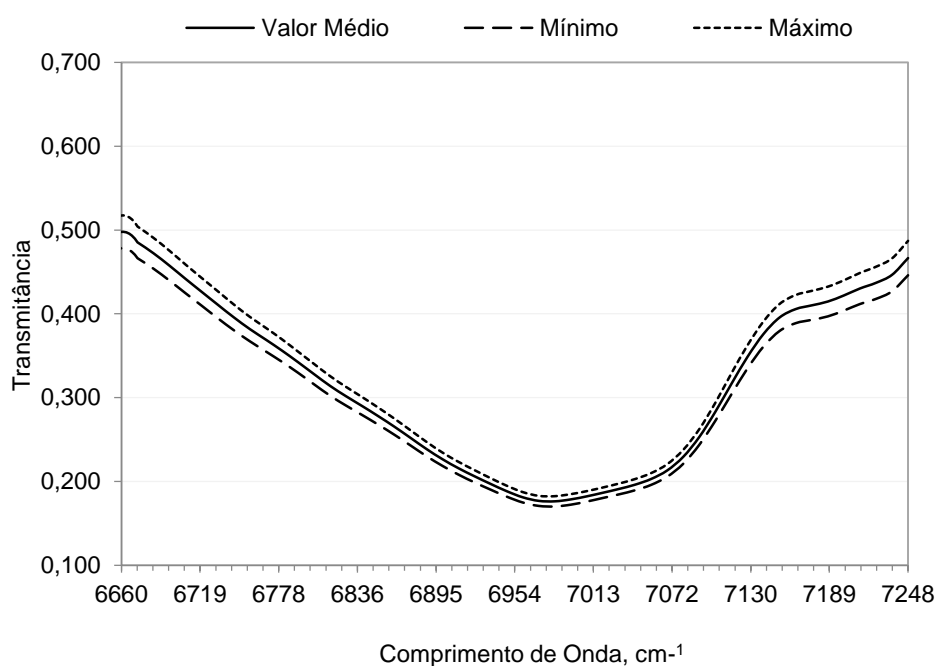
**Figura II.1** Efeito da heterogeneidade na recolha do espectro. Lote 3, 4344-5004  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{\text{ValorMédio}}=88,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=93,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=83,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=5,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=24,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura II.2** Efeito da heterogeneidade na recolha do espectro. Lote 3, 6660-7248  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{\text{ValorMédio}}=228,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=230,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=226,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=2,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=5,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura II.3** Efeito da heterogeneidade na recolha do espectro. Lote 5, 4344-5004  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{\text{ValorMédio}}=61,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=70,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=53,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=8,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=71,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura II.4** Efeito da heterogeneidade na recolha do espectro. Lote 5, 6660-7248  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{\text{ValorMédio}}=184,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Máximo}}=191,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{Mínimo}}=177,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu=7,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma=50,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



### **ANEXO III** Efeito do nível da célula na recolha do espectro

---



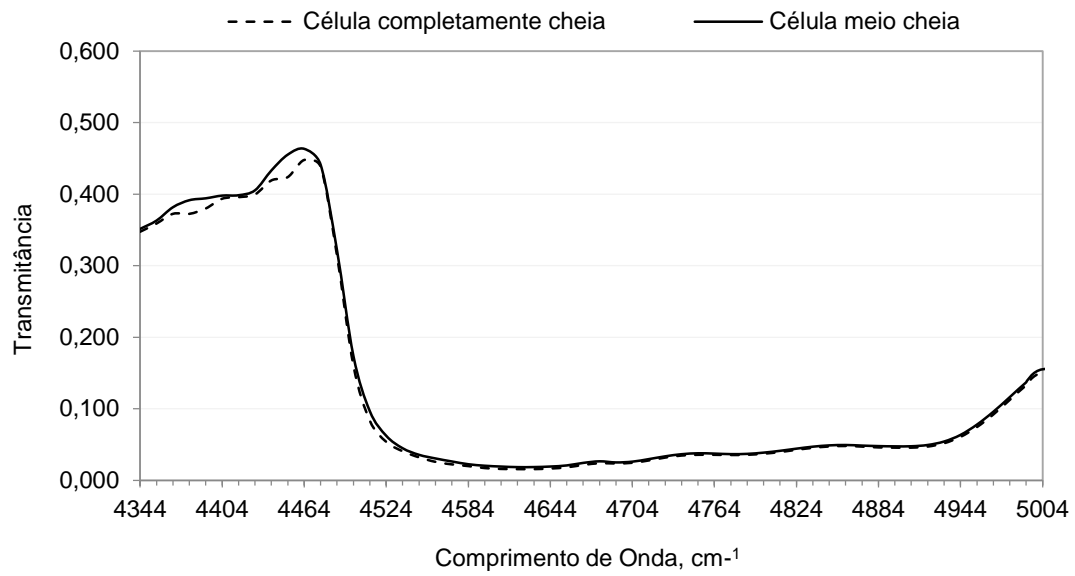


Figura III.1 Efeito nível da célula na recolha do espectro. Lote 3, 4344-5004  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{MC}=85,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=1,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=82,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=1,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=1,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

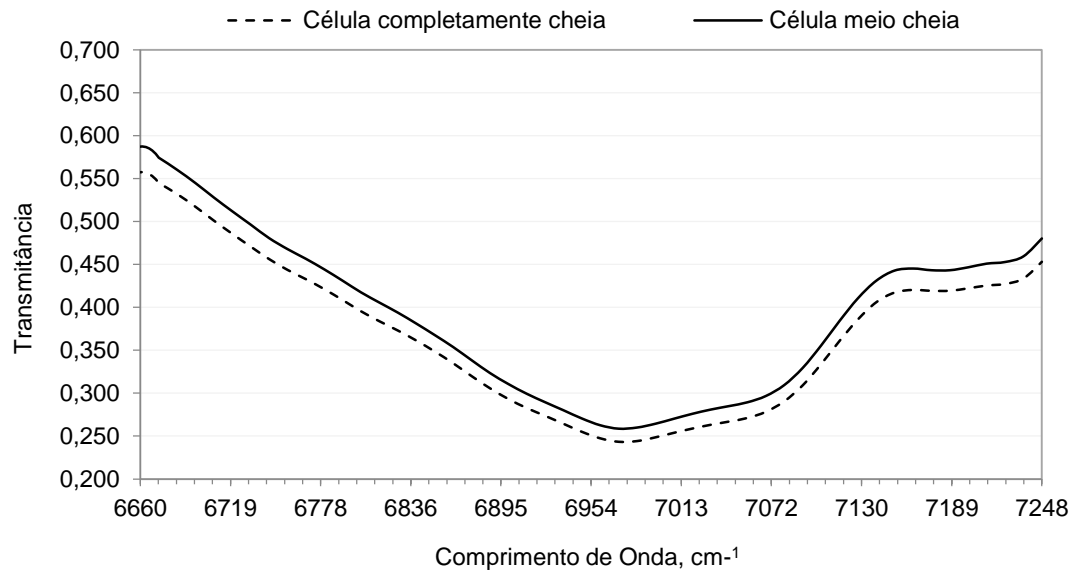


Figura III.2 Efeito nível da célula na recolha do espectro. Lote 3, 6660-7248  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{MC}=228,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=215,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=0,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=0,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

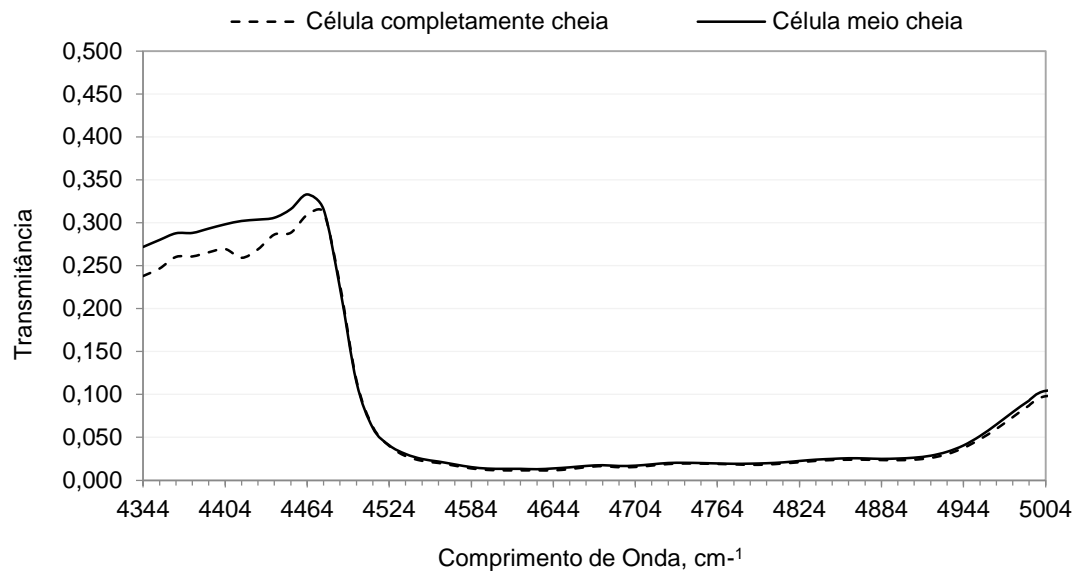


Figura III.3 Efeito nível da célula na recolha do espectro. Lote 5, 4344-5004  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{MC}=59,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=0,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=55,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=0,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

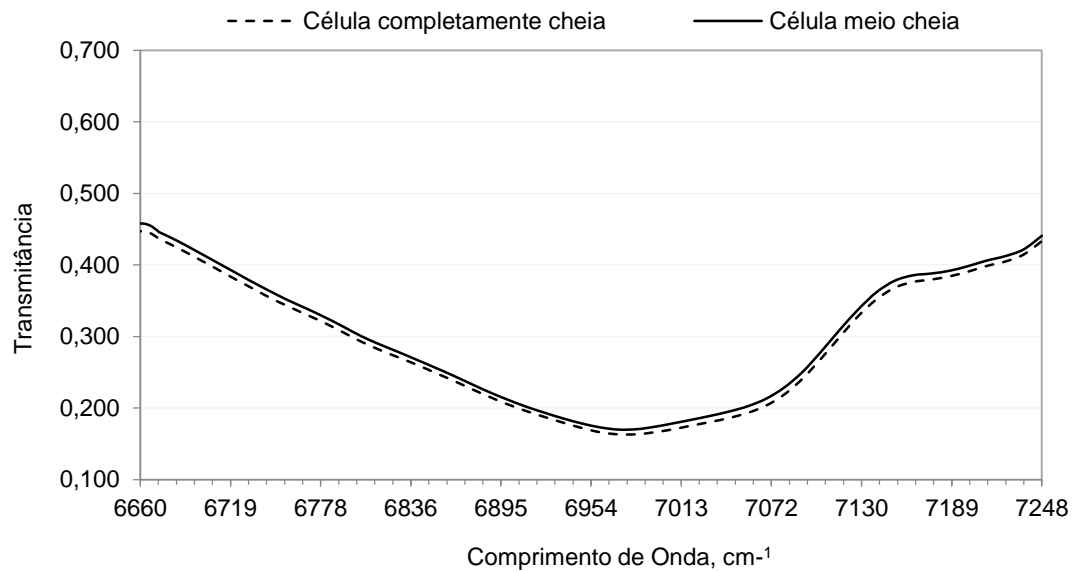
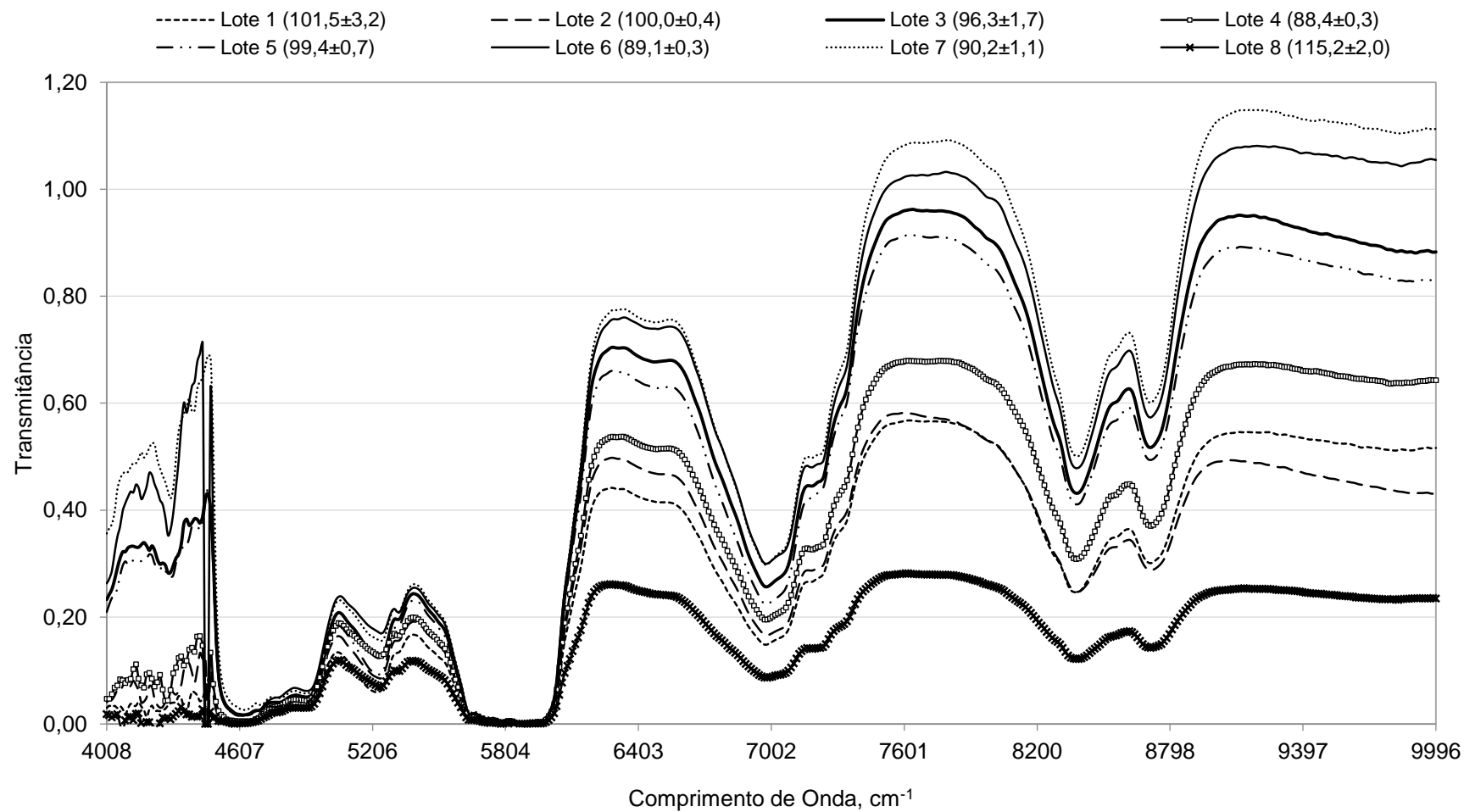


Figura III.4 Efeito nível da célula na recolha do espectro. Lote 5, 6660-7248  $\text{cm}^{-1}$ .  $A_{MC}=173,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{MC}=0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{MC}=0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_C=168,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_C=0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_C=0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

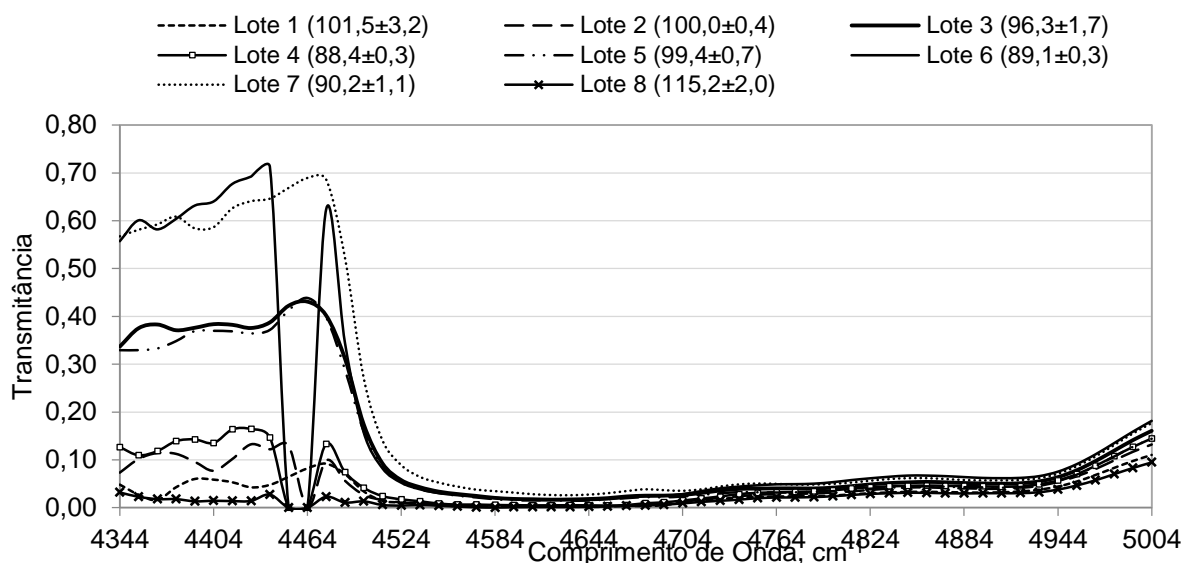
## **ANEXO IV** Espectros da Resina A

---

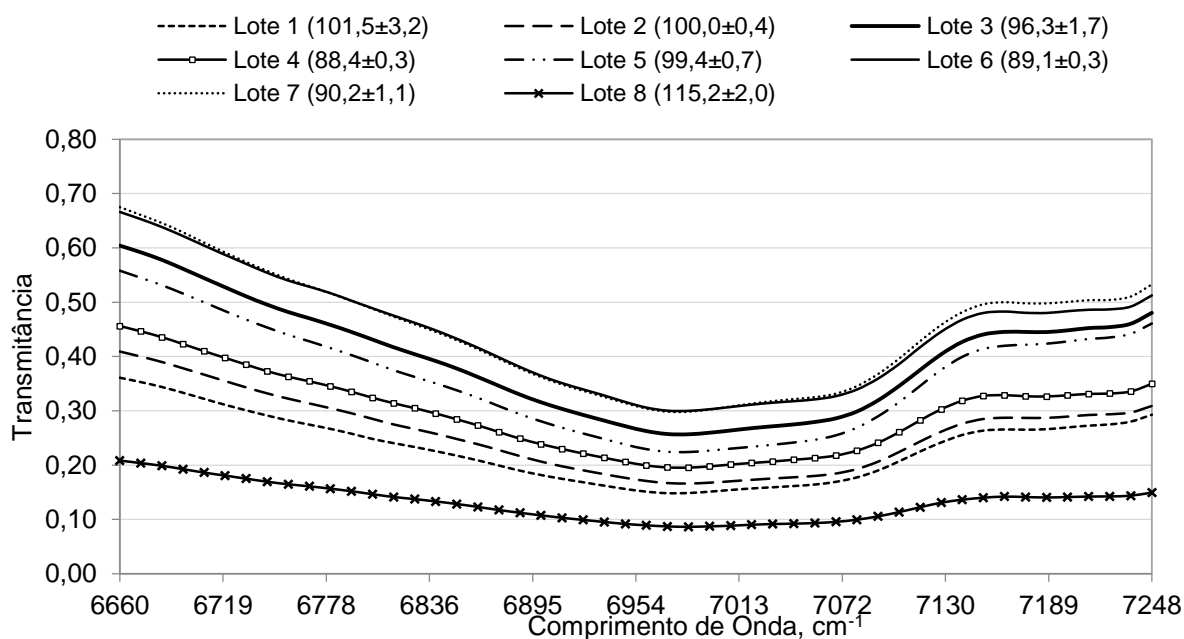




**Figura IV.1** Resina A, 4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{OH}$  de cada lote.  $A_{Lote1} = 1762,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote1} = 0,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote1} = 0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote2} = 1768,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote2} = 1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote2} = 2,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote3} = 3130,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote3} = 1,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote3} = 2,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote4} = 2198,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote4} = 5,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote4} = 28,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote5} = 2942,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote5} = 7,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote5} = 61,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote6} = 3512,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote6} = 9,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote6} = 97,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote7} = 3715,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote7} = 2,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote7} = 4,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote8} = 903,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote8} = 0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote8} = 0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura IV.2** Resina A, 4344 – 5004  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o IOH de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 21,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 30,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,2 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 87,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 1,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 2,5 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 34,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 1,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 1,2 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 80,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 110,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,6 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 132,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 0,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 0,5 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 14,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 1,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .



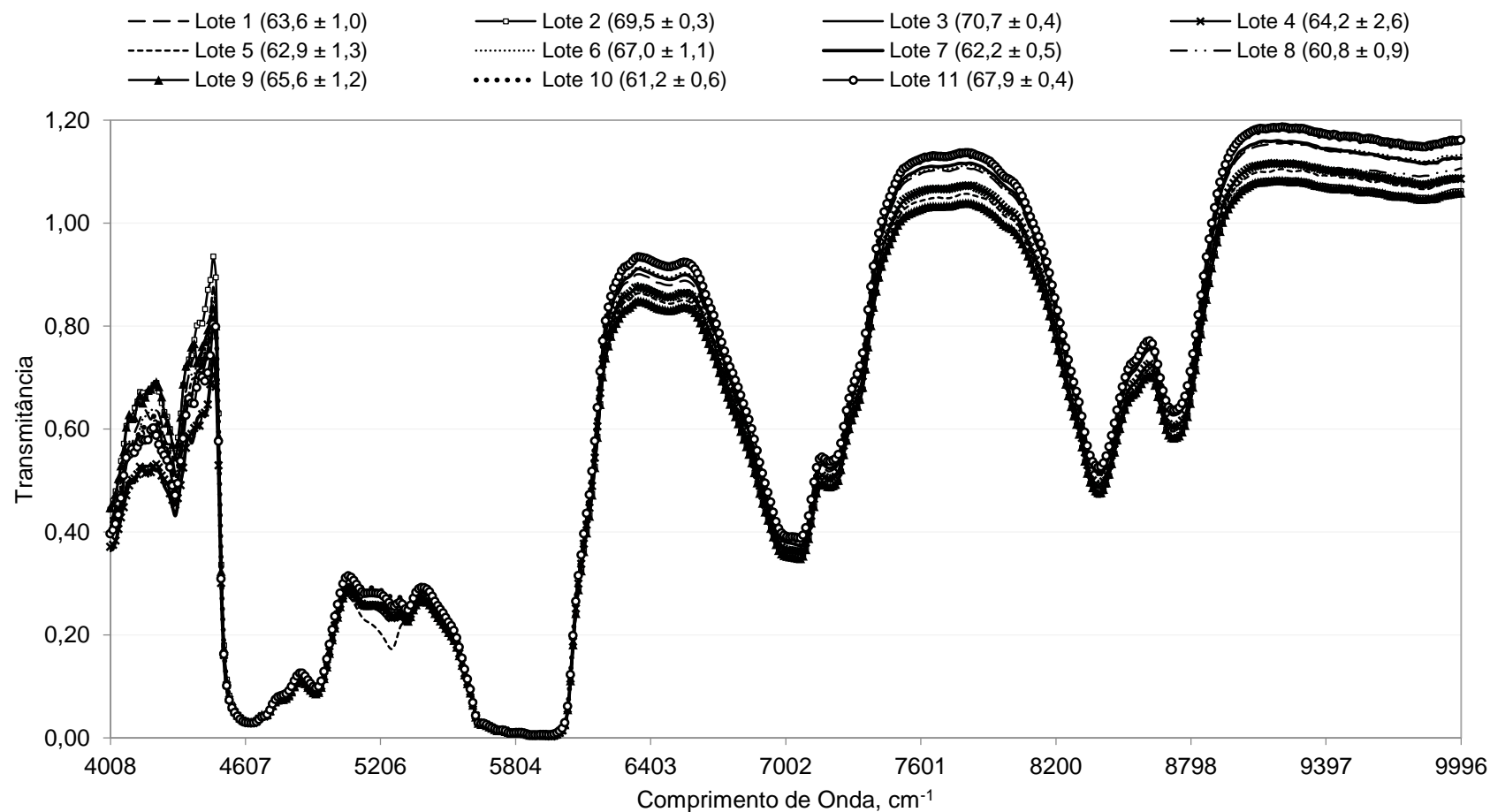
**Figura IV.3** Resina A, 6660 – 7248  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o IOH de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 139,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 155,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 237,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 177,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 0,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 0,1 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 217,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 265,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,7 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 269,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 0,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 0,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 79,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 0,0 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .



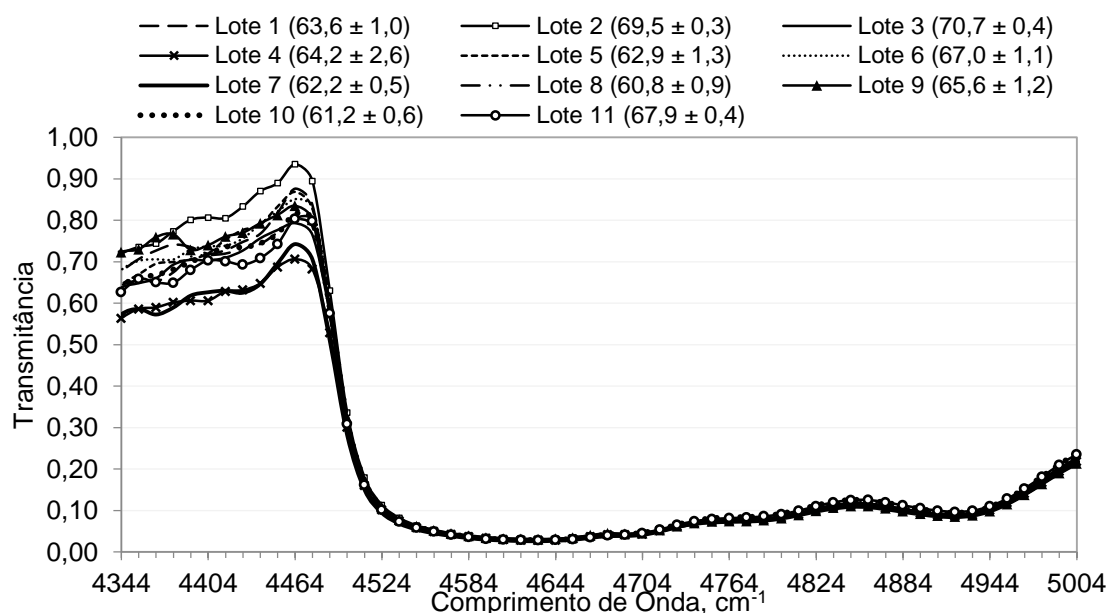
## **ANEXO V** Espectros da Resina B

---

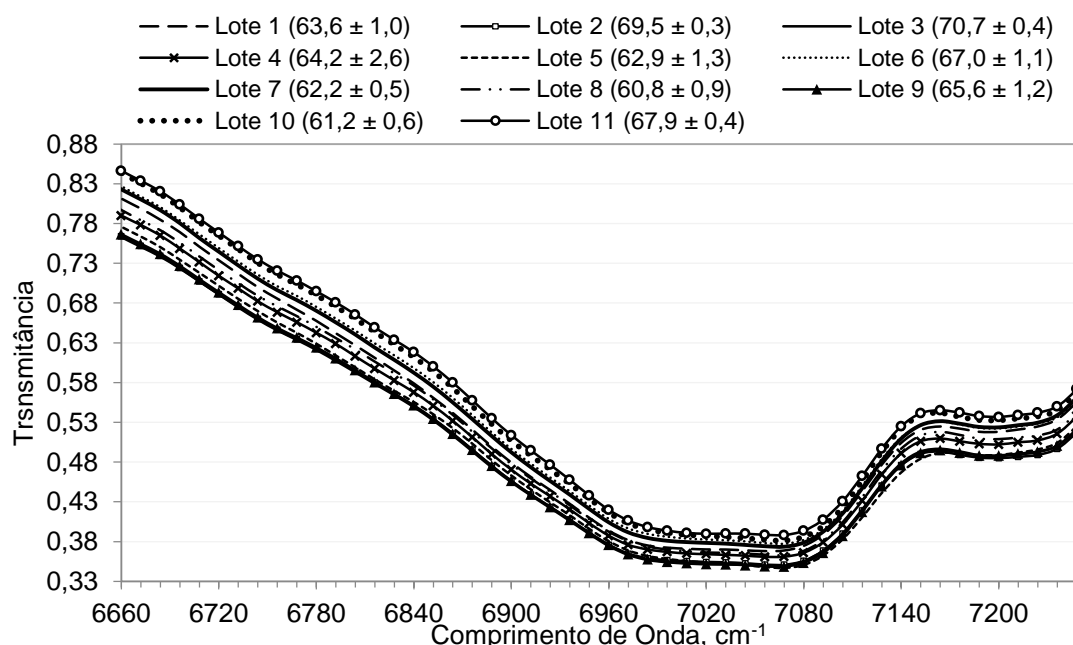




**Figura V.1** Resina B, 4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 3942,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 3,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 10,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 3753,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 2,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 5,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 3711,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 1,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 3,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 3785,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 0,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 3764,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 2,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 3977,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 2,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 5,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 3922,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 2,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 5,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 3847,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 3,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 12,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote9}} = 3747,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote9}} = 1,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote9}} = 1,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote10}} = 4040,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote10}} = 4,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote10}} = 20,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote11}} = 4044,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote11}} = 2,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote11}} = 4,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura V.2** Resina B, 4344 – 5004  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 164,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 2,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 4,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 174,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 156,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 1,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 143,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 0,6 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 162,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 1,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 1,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 166,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 144,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 2,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 159,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 1,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 1,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote9}} = 166,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote9}} = 0,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote9}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote10}} = 162,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote10}} = 1,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote10}} = 1,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote11}} = 158,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote11}} = 1,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote11}} = 3,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

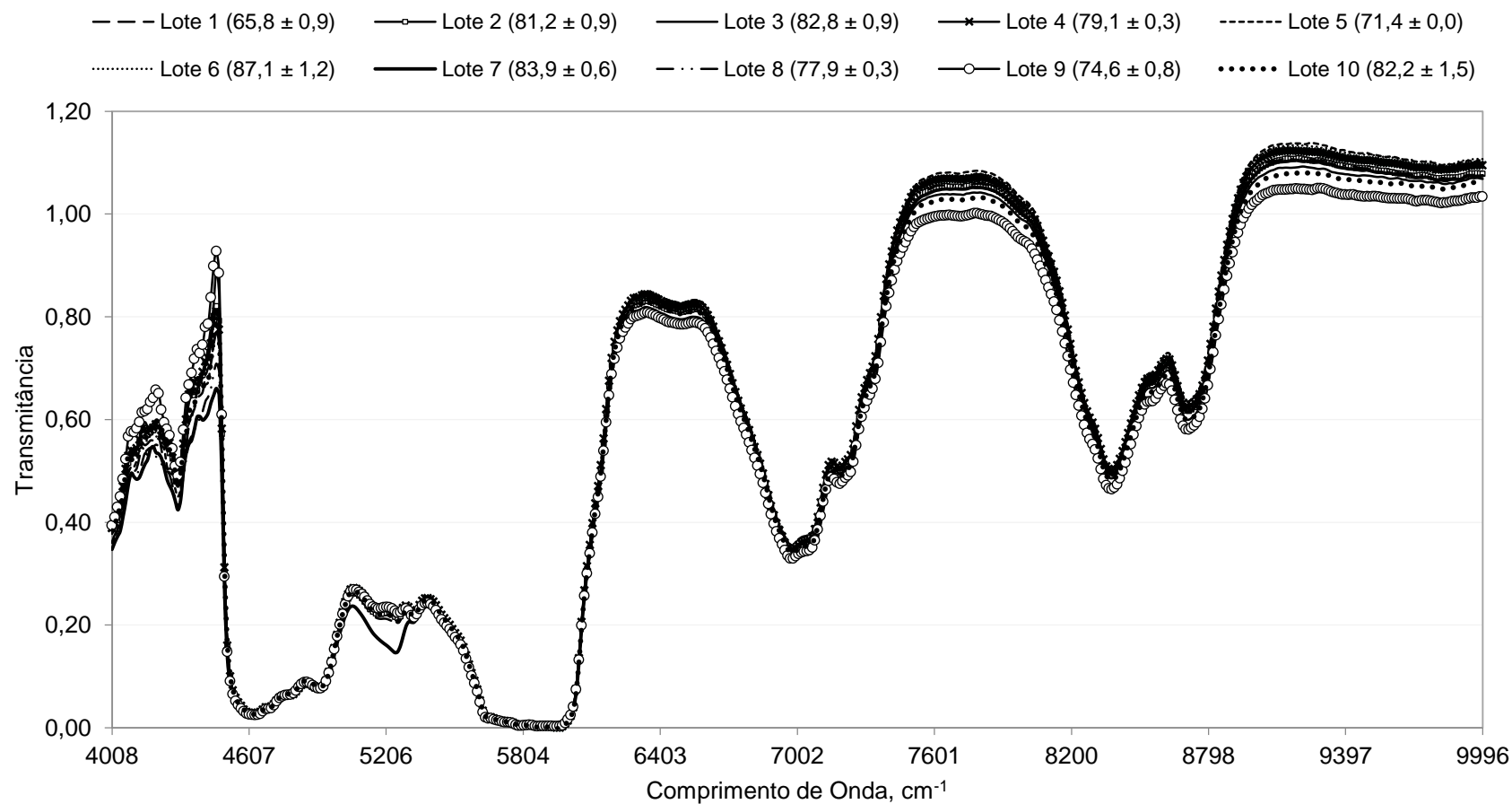


**Figura V.3** Resina B, 6660 – 7248  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 320,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 303,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 302,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 312,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 305,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 327,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 325,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 316,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote9}} = 303,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote9}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote9}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote10}} = 334,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote10}} = 0,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote10}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote11}} = 337,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote11}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote11}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .

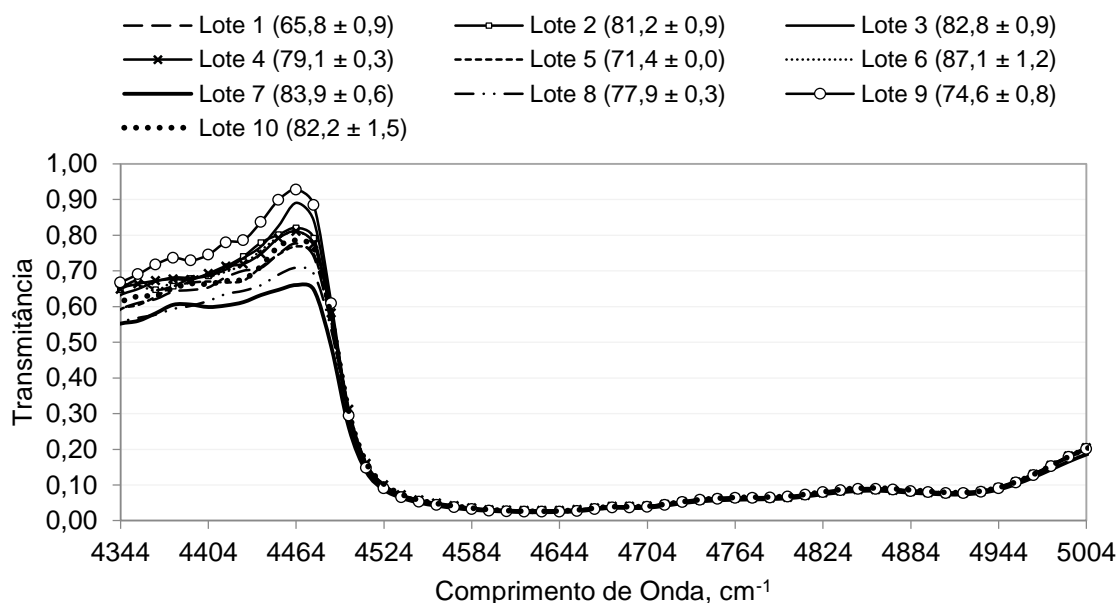
## **ANEXO VI** Espectros da Resina C

---

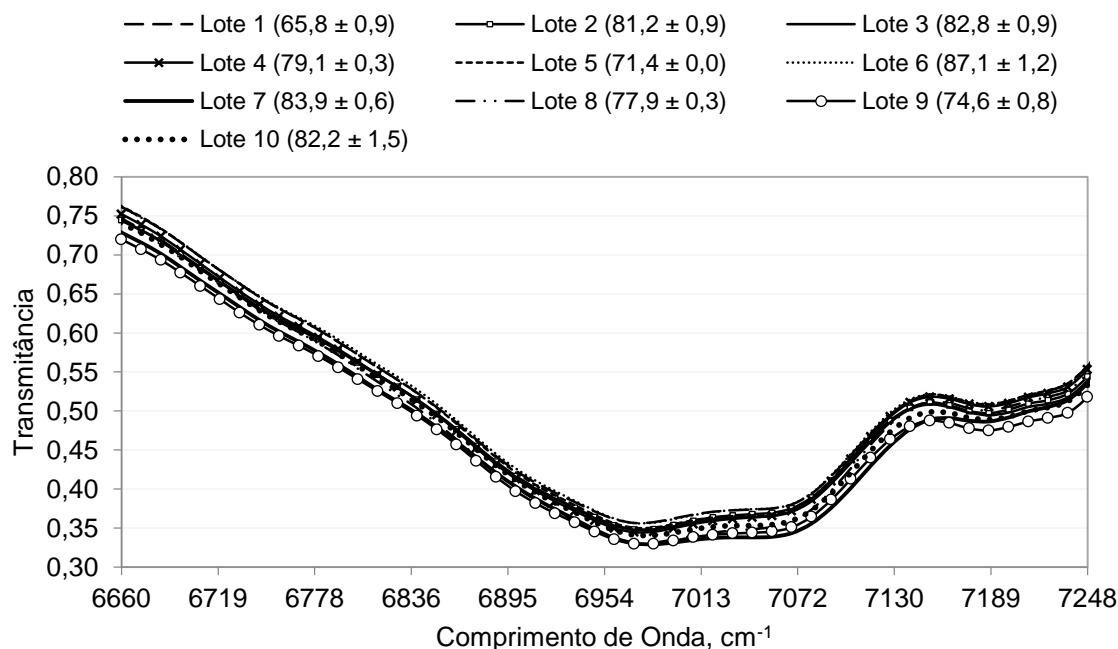




**Figura VI.1** Resina C, 4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{OH}$  de cada lote.  $A_{Lote1} = 3778,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote1} = 3,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote1} = 15,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote2} = 3732,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote2} = 7,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote2} = 60,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote3} = 3783,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote3} = 2,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote3} = 4,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote4} = 3800,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote4} = 14,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote4} = 200,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote5} = 3808,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote5} = 2,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote5} = 5,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote6} = 3652,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote6} = 1,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote6} = 3,3 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote7} = 3716,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote7} = 2,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote7} = 7,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote8} = 3600,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote8} = 4,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote8} = 19,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote9} = 3663,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote9} = 1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote9} = 2,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{Lote10} = 3705,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{Lote10} = 2,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Lote10} = 5,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura VI.2** Resina C, 4344 – 5004  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 146,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,09 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 153,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 2,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 4,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 153,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 146,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 1,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 1,9 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 153,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,7 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,5 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 132,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 1,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 2,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 139,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 1,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 2,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 162,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 1,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 1,4 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote9}} = 148,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote9}} = 1,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote9}} = 1,7 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote10}} = 155,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote10}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote10}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



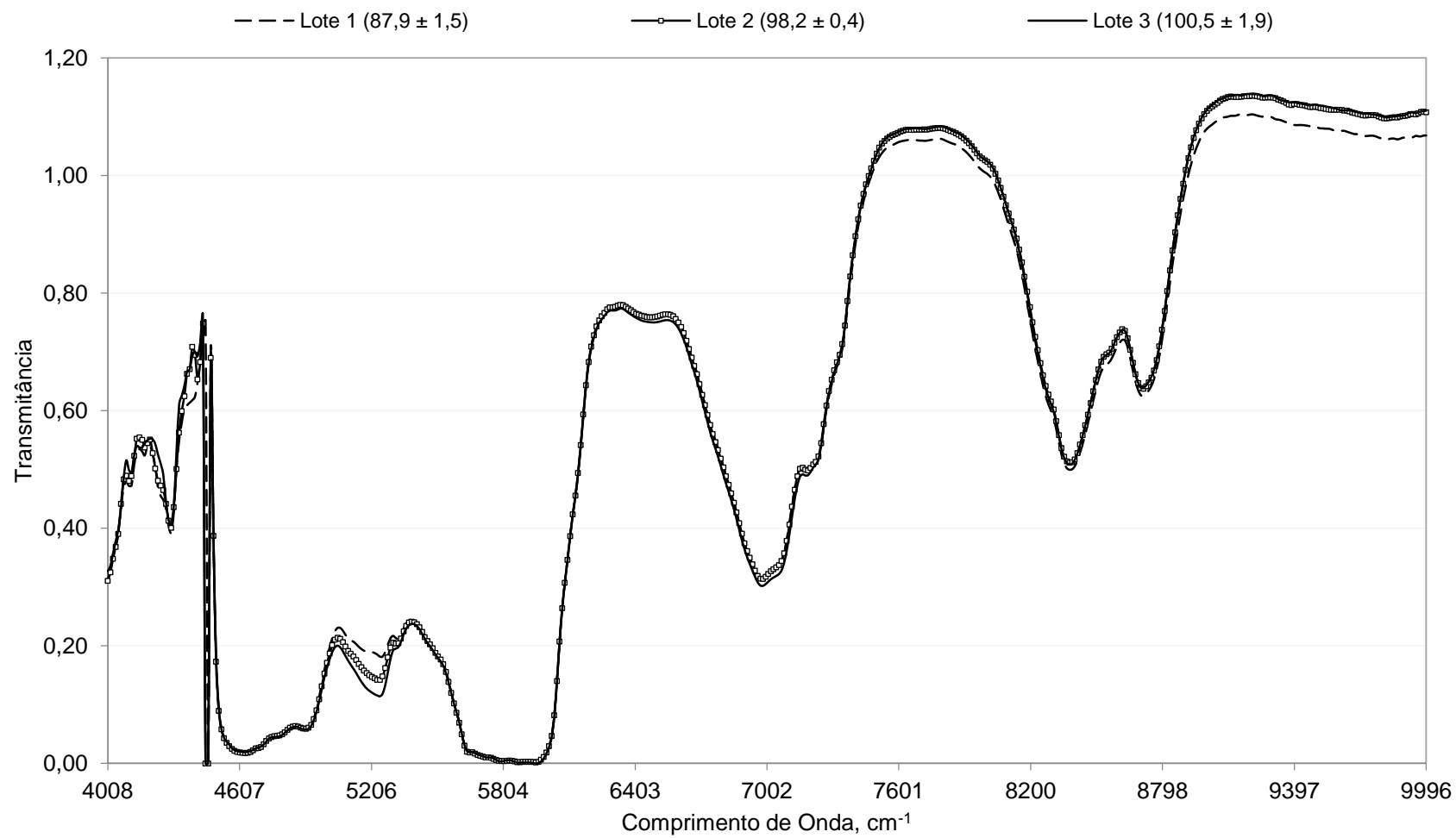
**Figura VI.3** Resina C, 6660 – 7248  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 304,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 298,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 299,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote4}} = 303,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote4}} = 1,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote4}} = 1,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote5}} = 305,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote5}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote5}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote6}} = 287,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote6}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote6}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote7}} = 294,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote7}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote7}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote8}} = 285,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote8}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote8}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote9}} = 293,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote9}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote9}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote10}} = 297,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote10}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote10}} = 0,1 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



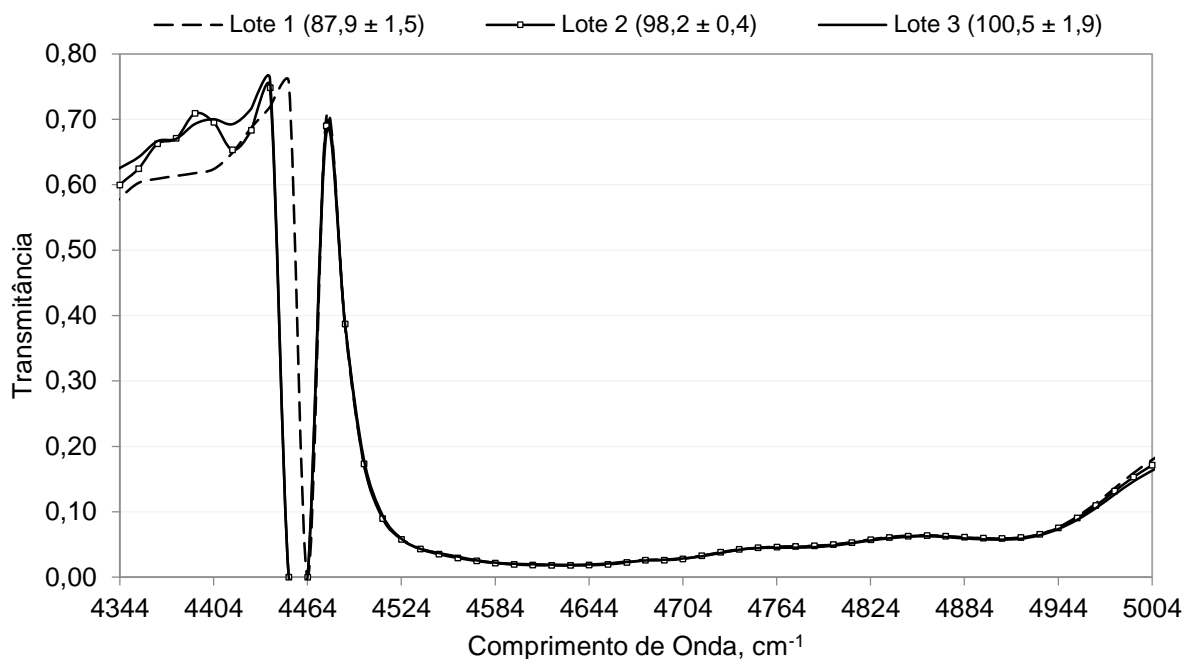
## **ANEXO VII** Espectros da Resina D

---

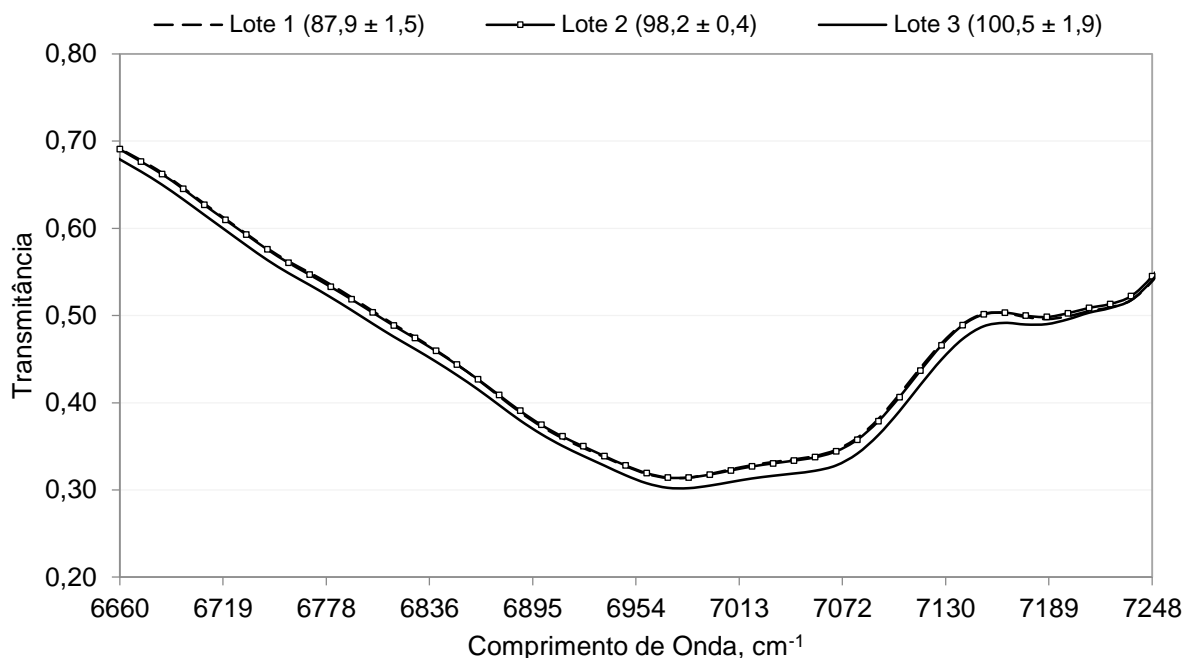




**Figura VII.1** Resina D, 4008 – 9996  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $I_{\text{OH}}$  de cada lote.  $A_{\text{Lote1}} = 3686,3 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 1,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 2,3 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 3673,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 3,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 9,9 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 3633,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 3,9 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 15,5 \text{ (t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura VII.2** Resina D, 4344 – 5004  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $l_{\text{OH}}$  de cada lote.  
 $A_{\text{Lote1}} = 117,0 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 2,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 5,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 118,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,4 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,2 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 122,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 2,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 4,8 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .



**Figura VII.3** Resina D, 6660 – 7248  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores indicados entre parêntesis representam o  $l_{\text{OH}}$  de cada lote.  
 $A_{\text{Lote1}} = 276,6 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote1}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote1}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote2}} = 269,5 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote2}} = 0,1 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote2}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .  $A_{\text{Lote3}} = 276,8 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{Lote3}} = 0,2 \text{ t.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{Lote3}} = 0,0 (\text{t.cm}^{-1})^2$ .